

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Espectroscopia**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de la dinámica interna en moléculas no rígidas :  
aplicación a la acetona**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Nieves Bellido Pérez**

**Madrid, 2015**

TP  
1984  
131

María Nieves Bellido Pérez



\* 5 3 0 9 8 6 6 1 8 2 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-043981-5

ESTUDIO DE LA DINAMICA INTERNA MOLECULAR EN MOLECULAS NO RIGIDAS.  
APLICACION A LA ACETONA

Departamento de Espectroscopia  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 131/84

© María Nieves Bellido Pérez  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1984  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-19173-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DE LA DINAMICA INTERNA MOLECULAR EN  
MOLECULAS NO-RIGIDAS. APLICACION A LA ACETONA.

TESIS

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presentada por

MARIA NIEVES BELLIDO PEREZ

LABORATORIO DE QUIMICA CUANTICA  
INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA  
MADRID 1982



A la Memoria de mi hermano  
Jesús Antonio



Deseo expresar mi agradecimiento al Director de esta Tesis, Dr. Y.G. Smeyers Guillemin, Jefe de la Unidad Estructural de Química Cuántica del Instituto de Estructura de la Materia del C. S. I. C.

Igualmente quedo agradecida al Dr. Alfonso Hernández Laguna por sus aclaraciones y ayuda, así como al profesor Vicente Botella por haberme proporcionado interesantes datos bibliográficos.

Finalmente, quedo reconocida al Centro de Cálculo de la Universidad Complutense que me ha permitido el uso del ordenador IBM 360, así como expreso mi agradecimiento a Alicia Fernández Clavero que amablemente ha mecanografiado el manuscrito.





## INDICE

INTRODUCCION .....	1
CAPITULO I	
ESTRUCTURA MOLECULAR	
A. LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER	
1. La función de onda total .....	5
2. Funciones electrónica y nuclear .....	7
B. EL MODELO DE HARTREE-FOCK	
1. La aproximación H-F .....	8
2. Determinación de la energía .....	11
3. Método de Roothaan .....	16
C. LOS METODOS SEMIEMPIRICOS	
1. Técnicas de aproximación .....	20
1. 1. Recubrimiento diferencial nulo .....	20
1. 2. Base mínima y electrones de valencia .....	22
1. 3. Evaluación de las integrales de Coulomb y de canje .....	23
2. La matriz de Fock en el formalismo semi-empírico .....	24
3. Cálculo de la matriz de Fock en el formalismo CNDO/2 .....	26
4. Expresión de la energía total .....	27
D. EL CALCULO MO AB-INITIO	
1. Elección de la base .....	29
2. Orbitales contraídos de Gauss .....	31
3. Bases de Pople .....	33
3. 1. La base STO-NG .....	33
3. 2. La base N-31 G .....	35

## CAPITULO II

### TEORIA DE GRUPOS

A. INTRODUCCION .....	39
B. TEORIA DE GRUPOS PARA MOLECULAS NO RIGIDAS .....	40
1. El grupo de la simetría molecular .....	41
2. Teoría de Altmann .....	46
2. 1. El grupo de Schroedinger .....	47
2. 2. El grupo de Altmann .....	49
2. 3. El supergrupo de Schroedinger .....	53
C. DESCRIPCION DE ALGUNOS GRUPOS DE ALTMANN	
1. S para la molécula de $H_2O$ .....	56
2. S para la molécula de $NH_3$ .....	56
D. ALGUNAS OPERACIONES ISODINAMICAS NOTABLES	
1. El conmutador .....	58
2. El doble conmutador y el conmutador intercambio .....	61
E. COMPARACION ENTRE LOS GRUPOS DE LONGUET-HIGGINS Y ALTMANN .....	64

## CAPITULO III

### DETERMINACION DE LA SUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL DE LA ACETONA

A. INTRODUCCION .....	69
B. ANALISIS DE LA BARRERA DE ROTACION INTERNA	
1. Origen de la barrera .....	70
2. Descripción de la barrera .....	72
3. Barreras atractiva y repulsiva .....	77

C. METODO PAM. DESCRIPCION .....	79
D. DETERMINACION DE LA FUNCION POTENCIAL DE LA ACETONA	
1. Forma funcional .....	86
2. Elección de coordenadas .....	89
E. SELECCION DE PROCEDIMIENTOS DE CALCULO .....	90
1. Cálculo CNDO/2 .....	90
2. Cálculos ab-initio .....	94
F. LIMITACIONES	
1. Efectos de polarización .....	98
2. Correlación electrónica .....	99
3. Efectos de relajación .....	99

#### CAPITULO IV

#### RESOLUCION DE LA ECUACION DE SCHROEDINGER PARA LA ROTACION INTERNA

A. MOLECULAS DE UN SOLO ROTOR .....	102
1. Rotor simétrico .....	103
1. 1. Cálculo de integrales .....	105
1. 2. Determinación de las soluciones .....	106
2. Rotor asimétrico .....	108
B. MOLECULAS CON DOS ROTORES .....	108
C. OPERADOR PROYECCION .....	111
1. Definición .....	111
2. Utilidad del operador proyector .....	114
3. Aplicación a la acetona .....	115
4. Simplificación de la matriz del hamiltoniano .....	120

D. SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHROEDINGER .....	121
E. MEDIDA DE MAGNITUDES QUIMICO-FISICAS .....	127
CAPITULO V	
RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	135
APENDICE .....	140
BIBLIOGRAFIA .....	143

### INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de la rotación impedida en la molécula de etano (1936), el estudio sobre las barreras de rotación ha constituido un tema de interés tanto para los investigadores teóricos como para los empíricos. Desde aquella fecha hasta hoy, se han proporcionado numerosas teorías con el fin de arrojar luz sobre el origen de las barreras de rotación en diferentes moléculas.

La magnitud de una barrera de rotación varía desde algunos julios/mol hasta varios cientos de kJ/mol. Un valor próximo al límite inferior correspondería a una rotación virtualmente libre. Por el contrario un valor próximo al límite superior cae dentro de los valores de energía que se precisan para torsionar un doble enlace.

Las técnicas utilizadas para el estudio de las barreras han sido muy diferentes según el rango de valores de dichas barreras. Así, se han venido utilizando métodos termodinámicos, espectros de Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo, Raman y Microondas, así como también medidas de momentos dipolares y otros.

La Química Teórica ha abordado el estudio de las barreras dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, determinando la energía electrostática total del sistema en función del ángulo o de los ángulos de rotación. Se han utilizado métodos ab-initio y semiempíricos con la principal ventaja sobre estos últimos de aliviar el volumen de cálculo de forma consi

derable con relación a los primeros.

En nuestro Laboratorio, hace algunos años ya (1974) que se vienen realizando estudios de superficie de energía potencial sobre diversos sistemas moleculares. Se han hecho cálculos sobre las propiedades internas de derivados dimetilados tales como xilenos y otros compuestos similares, obteniéndose además resultados para las energías internas así como para otras propiedades termodinámicas.

En este Laboratorio también se ha modificado el programa CNDO/2 standard para analizar las energías potenciales siguiendo diferentes puntos de vista. Ello ha favorecido el análisis de las barreras así como el conocimiento del origen de las mismas. En los estudios realizados las barreras teóricas coinciden razonablemente bien con los valores experimentales, si bien existen algunas discrepancias cuando se trata de la torsión de moléculas con dobles enlaces conjugados.

En el caso de moléculas con dos rotores, estos fueron estudiados en un principio con independencia uno del otro, considerando las ecuaciones de cada rotor separadamente. Para mejorar los resultados se introdujo posteriormente la idea original de "potencial medio" o, lo que es igual, "potencial de un rotor en el campo de otro".

De los resultados obtenidos puede decirse que son aceptables desde un punto de vista macroscópico pero no hacen posible penetrar a fondo en la dinámica interna del sistema en estudio. Por otra parte, los resultados son razonables únicamente en el caso de moléculas de barrera baja.

Para superar las limitaciones que plantea la barrera media, resolvemos en esta Tesis la ecuación del doble rotor de forma rigurosa. Para abordar el problema hacemos uso de la teoría de grupos para moléculas no-rígidas.

Hemos elegido como molécula de prueba para este trabajo la acetona, si bien pretendemos, en un futuro inmediato, generalizar este mé-

todo de estudio a otras moléculas semejantes, es decir, a moléculas con dos rotores acoplados.

De los capítulos en que hemos dividido este trabajo, los dos primeros tienen carácter teórico.

En el primer capítulo se pasa revista a las ecuaciones de Roothaan dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Se estudia la aproximación de la función de onda Hartree-Fock. En este mismo capítulo se describen los métodos aproximados de resolución de las citadas ecuaciones, así como los métodos ab-initio empleados en esta Tesis según el programa de cálculo GAUSSIAN-70.

El segundo capítulo aborda los criterios fundamentales de la Teoría de Grupos de moléculas no-rígidas. Estos son la base para el estudio de la simetría molecular que nos proporcionará el medio de obtener una matriz de autovalores extraordinariamente simplificada.

En el capítulo tercero hacemos un estudio de la función potencial aplicando a la molécula de acetona el método CNDO/2 así como ab-initio utilizando diferentes bases.

Una vez conocida la función potencial de la acetona, resolvemos en el capítulo IV la ecuación de Schrödinger para su rotación interna. Utilizando el operador proyector simplificamos considerablemente la matriz del hamiltoniano. Resuelta la ecuación, se determinan diversas magnitudes Químico-Físicas.

Por último, hemos incluido en el capítulo V las conclusiones a que nos ha llevado los resultados obtenidos en esta Tesis, conjuntamente con un resumen de todo el trabajo.



4

## CAPITULO I

## CAPITULO I

### ESTRUCTURA MOLECULAR

#### A. LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER.

##### 1. La función de onda total.

La resolución de la ecuación de Schrödinger correspondiente a un sistema molecular formado por varios núcleos y electrones se lleva a cabo mediante ciertas aproximaciones que se hacen necesarias debido a la complejidad de cálculo que se plantea en la misma. Estas aproximaciones, de las que haremos una descripción posterior, son razonables en función de la información que obtenemos a partir de los espectros moleculares, según los cuales es posible expresar la energía total del sistema molecular como una suma de términos independientes <sup>[1]</sup>:

$$E_T = E_e + E_v + E_r$$

donde  $E_e$  es la energía electrónica,  $E_v$  la energía vibracional y  $E_r$  la energía rotacional del mismo.

La energía total  $E_T$  satisface la ecuación

$$\hat{H}\Psi(R,r) = E_T \Psi(R,r) \quad (1)$$

donde la función de ondas se expresa como dependiente de las correspondientes coordenadas electrónicas,  $r$ , y nucleares,  $R$ . La función  $\Psi$  es propia del hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu} \sum_k \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2)$$

en el que se ha considerado que el sistema está formado por  $S$  núcleos y  $N$  electrones. Las coordenadas han sido referidas al centro de masas del sistema, y todos los términos vienen expresados en unidades atómicas. Vemos que el citado hamiltoniano contiene las energías cinéticas de los núcleos, las energías cinéticas de los electrones así como las energías debidas a las interacciones entre partículas de igual o diferente carácter eléctrico.

La ecuación (1) es por ahora imposible de resolver a menos que recurramos al empleo de aproximaciones. La primera es suponer que la función de ondas total,  $\Psi(R, r)$ , puede expresarse como un producto de otras dos, una dependiente de las coordenadas nucleares y la otra de las coordenadas electrónicas. La separación realizada es aceptable siempre que el desarrollo de  $M^{-1/4}$ , siendo  $M$  la masa media de los núcleos, sea un número suficientemente pequeño. Con esta suposición, la función  $\Psi$  puede calcularse para posiciones determinadas de los mismos, lo que nos permite obtener una energía electrónica del sistema molecular para cada posición de éstos. El sentido que tiene la aproximación realizada es, en definitiva, el de suponer que el movimiento nuclear es suficientemente lento comparado con el de los electrones a los que consideramos, con respecto a aquellos, en un estado cuasi-estacionario cuya energía calculamos como energía electrónica del sistema, (Aproximación de Born-Oppenheimer).<sup>[2]</sup>

Considerado el estado electrónico estacionario por una parte, por otra se considera al movimiento nuclear como una perturbación, la cual se tiene en cuenta finalmente para rectificar la energía total del sistema (Principio Adiabático)<sup>[3]</sup>

## 2. Funciones electrónica y nuclear.

De acuerdo con la separación de movimientos a la que anteriormente nos hemos referido, escribimos la función de onda total del sistema molecular como el producto

$$\Psi(R, r) = \psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (3)$$

donde  $\psi_R(r)$  es la función electrónica dependiente de los estados cuánticos de los electrones así como de las coordenadas nucleares, siendo totalmente independiente de los estados cuánticos de los núcleos. La función  $\Phi(R)$  es la función nuclear que describe los movimientos nucleares en el campo de potencial creado por la presencia de electrones y núcleos.

Modificamos el hamiltoniano (2) escribiendo ahora

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu} \sum_k^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \quad (4)$$

lo que nos permite escribir la ecuación puramente electrónica en la forma siguiente:

$$\hat{H}^{el} \psi_R(r) = \mathcal{E} \psi_R(r) \quad (5)$$

La energía correspondiente al movimiento de los electrones considerando los núcleos fijos viene dada por

$$E(R) = \mathcal{E} + \sum_{k < l}^S \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

donde  $\sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$  es la energía de interacción nuclear.

Por otra parte la sustitución de (3) en (1) nos permite afirmar que

$$[T_R + E(R)] \phi_i(R) = \mathcal{E}_i \phi_i(R) \quad (6)$$

siendo  $T_R$  el operador laplaciano respecto a las coordenadas nucleares y  $\mathcal{E}_i$  la energía correspondiente al movimiento nuclear. Es decir, la ecuación (6) describe los movimientos nucleares para lo que emplea una función potencial,  $E(R)$ , que es la energía total de los electrones en la aproximación de los núcleos fijos.

La teoría de Orbitales Moleculares se desarrolla dentro de la aproximación descrita (Born-Oppenheimer), y los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger, que en posteriores secciones revisaremos, están fundamentados en ella.

## B. EL MODELOS DE HARTREE-FOCK.

### 1. La aproximación H-F.

El punto de partida en la resolución de un sistema polielectrónico molecular es la ecuación electrónica de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi(1, 2, \dots, n) = E \psi(1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

El operador hamiltoniano  $\hat{H}$  es el de (4), si bien podemos simplificarlo escribiéndolo como

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \hat{H}_{\mu} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (8)$$

donde

$$\hat{H}_{\mu} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha=1}^S \frac{Z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}} \quad (9)$$

En las ecuaciones (8) y (9), N es el número de electrones del sistema molecular;  $r_{\mu\nu}$  es la distancia entre el electrón  $\mu$  y el electrón  $\nu$ ; igualmente,

$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$  es el operador de energía potencial debido a la interacción

entre cada dos electrones;  $\nabla_{\mu}^2$  es el operador Laplaciana dado en función de las coordenadas del electrón  $\mu$ ; S, el número de núcleos del sistema;

$-\sum_{\alpha=1}^S \frac{Z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}}$  es el operador de energía potencial correspondiente a las interacciones del electrón  $\mu$  con los diferentes núcleos S.

$\Psi(1, 2, \dots, n)$  es la función electrónica del sistema en una notación en la que cada número simboliza las coordenadas de cada electrón. E es la energía electrónica de la molécula.

La aproximación de Hartree-Fock consiste en expresar

$\Psi(1, 2, \dots, n)$  en términos de funciones cada una de las cuales viene dada para las coordenadas de un solo electrón. Estas funciones reciben el nombre de orbitales moleculares (MOs). Esto es una aproximación porque la posición de un electrón siempre está influida en la práctica por la posición de los demás electrones, de tal forma que la función que describe un electrón determinado no puede ser independiente de las funciones que describen

los demás. Por otra parte, el error que se comete en el cálculo de la energía electrónica con la aproximación H-F recibe el nombre de energía de corrección<sup>[4]</sup>.

La construcción de la función  $\Psi(1, 2, \dots, n)$  a partir de las funciones orbitales se realiza considerando dos aspectos fundamentales. Uno de ellos es la indiscernibilidad electrónica. El otro es que la función electrónica debe cambiar de signo siempre que dos electrones se intercambien; es decir, la función electrónica debe ser antisimétrica. Ambos aspectos quedan recogidos si expresamos la función electrónica según un determinante de Slater:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ . & . & & . \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

$\Phi_i(j)$  es la función orbital  $i$  en función de las coordenadas del electrón  $j$ . Acostumbramos a decir que el electrón  $j$  ocupa el orbital  $\Phi_i$ <sup>[5]</sup>. En el uso corriente (10) se escribe en forma abreviada como

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P P \left\{ \Phi_1(1) \Phi_2(2) \dots \Phi_n(n) \right\} \quad (11)$$

o bien, cuando queremos tener en cuenta las coordenadas de spin, escribimos

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P \left\{ \Phi_1(1) \alpha(1) \Phi_1(2) \beta(2) \dots \Phi_{n/2}(n) \beta(n) \right\} \quad (12)$$

El factor  $1/\sqrt{n!}$  normaliza la función  $\Psi$  ya que, siempre que los MOs sean ortonormales, nos permite asegurar que

$$\int \dots \int \Psi^*(1,2,\dots,n) \Psi(1,2,\dots,n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 1 \quad (13)$$

Los orbitales de Hartree-Fock se determinan mediante el método variacional tal que

$$\int \dots \int \Psi^*(1,2,\dots,n) \hat{H} \Psi(1,2,\dots,n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

alcance un valor tan bajo como sea posible, es decir:

$$\delta \left\{ \int \dots \int \Psi^*(1,2,\dots,n) \hat{H} \Psi(1,2,\dots,n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \right\} = 0 \quad (14)$$

Sustituyendo (12) en (14) se obtiene un conjunto de  $n$  ecuaciones de valores propios monoeléctricas. Son las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock.

## 2. Determinación de la energía.

Es útil separar en (8) por una parte el primer término de la suma al que llamaremos  $\hat{H}_1$ , y por otra parte el segundo término que llamaremos  $\hat{H}_2$ . De esta forma la energía electrónica se escribe como

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle \quad (15)$$



donde

$$\hat{H}_1 = \sum_{\mu=1}^N \hat{H}_{\mu}$$

dándose el significado de  $\hat{H}_{\mu}$  en (9), y siendo

$$\hat{H}_2 = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

correspondiente a la repulsión electrónica.

Considerando por comodidad que el número de electrones es  $N = 2n$ , y teniendo en cuenta la indiscernibilidad electrónica<sup>[6]</sup>, encontramos que

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = 2 \sum_{\mu}^n H_{\mu\mu}^0 \quad (16)$$

siendo

$$H_{\mu\mu}^0 = \int \Phi_{\mu}^*(1) \hat{H}_{\mu} \Phi_{\mu}(1) d\tau_1 \quad (17)$$

Por otra parte, la ortogonalidad de las funciones  $\Phi_{\mu}$  nos permite escribir que

$$\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle = \sum_{\mu=1}^n J_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^n \sum_{\nu \neq \mu}^n (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (18)$$

Las integrales  $J_{\mu\nu}$  y  $K_{\mu\nu}$ , de Coulomb y de Canje respectivamente, se definen como

$$J_{\mu\nu} = \iint \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{\mu}(1) \Phi_{\nu}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{\mu\nu} = \iint \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{\mu}(2) \Phi_{\nu}(1) d\tau_1 d\tau_2$$

El primer sumatorio de (18) se debe a la existencia de pares electrónicos sobre el orbital  $\mu$ ; el segundo sumatorio, a la presencia de pares electrónicos en diferentes orbitales.

La integral de Coulomb se corresponde con el movimiento de electrones independientes en los diferentes  $\Phi_{\mu}$  asignados, mientras que la integral de Canje define la energía de estabilización correspondiente.

Según (16) y (18) la energía electrónica (15) toma el siguiente valor:

$$E = 2 \sum_{\mu=1}^n H_{\mu\mu}^0 + \sum_{\mu=1}^n J_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^n \sum_{\mu \neq \nu}^n (2 J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (19)$$

Si se tiene en cuenta que  $(2 J_{\mu\mu} - K_{\mu\mu}) = J_{\mu\mu}$ , (19) se escribe de forma simplificada:

$$E = 2 \sum_{\mu=1}^n H_{\mu\mu}^0 + \sum_{\mu}^n \sum_{\nu}^n (2 J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (20)$$

Cuando asignamos un electrón al orbital  $\Phi_{\mu}$ , se encuentra influenciado por su propio movimiento, por los núcleos que le rodean y por la presencia de los restantes  $(2n - 1)$  electrones. De aquí que la energía para un solo electrón se escriba como

$$\epsilon_{\mu} = H_{\mu\mu}^0 + \sum_{\nu}^n (2 J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (21)$$

lo que nos permite escribir para la energía electrónica que

$$E = 2 \sum_{\mu}^n \epsilon_{\mu} - \sum_{\mu}^n \sum_{\nu}^n (2 J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (22)$$

o más simplificada

$$E = \sum_{\mu}^n ( \epsilon_{\mu} + H_{\mu\mu}^0 ) \quad (23)$$

Observamos claramente en esta última igualdad que la energía electrónica total no es igual a la suma de las energías electrónicas orbitales.

Por otra parte ya hemos indicado anteriormente en (14) bajo qué condición de minimización se obtiene el valor de la energía. El mejor conjunto de orbitales moleculares para la determinación de dicha energía se obtiene por el método variacional<sup>[7]</sup>. Estos orbitales óptimos se llaman "autoconsistentes". En la resolución de la igualdad (14) es habitual sustituir el operador de repulsión electrónica por un operador de la forma

$$\hat{G}_{\mu} = \sum_{q=1}^n \left[ 2 \hat{J}_q(\mu) - \hat{K}_q(\mu) \right] \quad (24)$$

con lo que el operador hamiltoniano queda como

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^{2n} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{q=1}^n \left[ 2 \hat{J}_q(\mu) - \hat{K}_q(\mu) \right] \right\} \quad (25)$$

donde los operadores  $\hat{J}_q(\mu)$  y  $\hat{K}_q(\mu)$ , operadores de Coulomb y de intercambio respectivamente, vienen definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\hat{J}_q(1) \phi_p(1) = \left\{ \int \phi_q^*(2) \phi_q(2) r_{12}^{-1} d\tau_2 \right\} \phi_p(1) \quad (26)$$

y

$$\hat{K}_q(1) \phi_p(1) = \left\{ \int \phi_q^*(2) \phi_p(2) r_{12}^{-1} d\tau_2 \right\} \phi_q(1)$$

siendo q y p diferentes orbitales.

El operador hamiltoniano de (25) para un solo electrón reci-

be también el nombre de hamiltoniano efectivo, es decir:

$$\hat{H}^{\text{eff}}(\mu) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{p=1}^n \left\{ 2 \hat{J}_p(\mu) - \hat{K}_p(\mu) \right\} \quad (27)$$

La aplicación del método variacional conduce a la ecuación de autovalores

$$\hat{H}^{\text{eff}}(\mu) \Phi_{\mu} = \sum_{\nu} \epsilon_{\mu\nu} \Phi_{\nu} \quad ; \quad \mu = 1, 2, \dots, 2n \quad (28)$$

donde  $\epsilon_{\mu\nu}$  son los multiplicadores de Lagrange que intervienen en el método. Las ecuaciones de (28) son las ecuaciones de Hartree-Fock a las que ya hemos aludido con anterioridad.

De las ecuaciones de (28) se deduce la existencia de varios conjuntos de orbitales moleculares óptimos. Realizando una transformación unitaria que deje invariante el determinante de (12), se transforma en

$$\hat{H}^{\text{eff}}_{\bullet}(\mu) \Phi_{\bullet}(\mu) = \epsilon_{\mu} \Phi_{\bullet}(\mu) \quad (29)$$

Los mejores orbitales son las funciones propias del operador hamiltoniano efectivo. Los valores propios de (29) vuelven a tomar la forma

$$\epsilon_{\mu} = H_{\mu\mu}^0 + \sum_{\nu}^n (2 J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu})$$

Los autovalores se identifican con la energía del orbital  $\Phi_{\bullet}(\mu)$ . La resolución de (29) tiene que ser iterativa ya que el operador hamiltoniano  $\hat{H}^{\text{eff}}$  depende de los orbitales. En el terreno molecular se recurre al método de Roothaan para resolver la ecuación (29).

### 3. Método de Roothaan.

Los sistemas moleculares de cierta complejidad no se resuelven de forma apropiada con la ecuación (29). Roothaan propone expresar cada orbital molecular (MO) en términos de unos orbitales atómicos conocidos  $\phi_S(i)$  tal que<sup>[8,9]</sup>

$$\Phi_\mu(i) = \sum_{S=1}^m C_{S\mu} \phi_S(i) \quad (m \geq n) \quad (30)$$

Siendo  $C_{S\mu}$  coeficientes lineales.

Se dice que el orbital molecular  $\Phi_\mu(i)$  de (30) es una "combinación lineal de orbitales atómicos en orbitales moleculares" (LCAO MOs). Si bien dicho desarrollo es una aproximación, converge generalmente bien. En la práctica conviene recordar que el número de orbitales de base debe ser siempre mayor o igual que el número de pares de electrones, para evitar dependencias lineales.

Roothaan determina los coeficientes del desarrollo,  $C_{S\mu}$ , recurriendo al método variacional. Para ello resulta más cómodo escribir la ecuación (30) en forma matricial:

$$\Phi_\mu = X C_\mu \quad (31)$$

donde  $X$  es una matriz (1 x m) construida con las funciones orbitales de base atómicas,

$$X = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m) \quad (32)$$

$C$  es una matriz (m x 1) construida con los coeficientes del desarrollo,

$$\mathbf{C}_\mu = \begin{pmatrix} C_{1\mu} \\ \vdots \\ C_{m\mu} \end{pmatrix} \quad (33)$$

Por otra parte, se define una matriz rectangular  $\mathbf{C}$  de dimensión (m x n),

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ C_{m1} & & C_{m,n} \end{pmatrix} \quad (34)$$

cuya utilidad veremos más tarde.

La condición de ortonormalidad de los orbitales MOs se expresa en el formalismo matricial como

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\mu(i) | \Phi_\nu(i) \rangle &= \sum_k^m \sum_l^m C_{\mu k} \langle \phi_k(i) | \phi_l(i) \rangle C_{l\nu} = \mathbf{C}_\mu^+ \mathbf{S} \mathbf{C}_\nu = \\ &= \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (35)$$

donde  $\mathbf{C}_\mu^+$  es la matriz transpuesta de  $\mathbf{C}_\mu$ .  $\mathbf{S}$  es la matriz de recubrimiento entre los orbitales de base; sus elementos se describen mediante la siguiente expresión:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(i) | \phi_\nu(i) \rangle$$

Extendiendo la notación matricial a las integrales implicadas en las ecuaciones de Hartree-Fock,  $H_\mu^0$ ,  $J_\mu$ ,  $K_\mu$  y  $H_\mu^{\text{eff}}$ , obtenemos

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_{\mu}(i) H_{\mu}^0 \Phi_{\mu}(i) \rangle &= \sum_k^m \sum_l^m C_{\mu k} \langle \phi_k(i) H_{\mu}^0 \phi_l(i) \rangle C_{1l} = \mathbf{C}_{\mu}^+ \mathbf{H} \mathbf{C}_{\mu} \\
 \langle \Phi_{\mu}(i) J_{\mu} \Phi_{\mu}(i) \rangle &= \sum_k^m \sum_l^m C_{\mu k} \langle \phi_k(i) J_{\mu} \phi_l(i) \rangle C_{1l} = \mathbf{C}_{\mu}^+ \mathbf{J} \mathbf{C}_{\mu} \\
 \langle \Phi_{\mu}(i) K_{\mu} \Phi_{\mu}(i) \rangle &= \sum_k^m \sum_l^m C_{\mu k} \langle \phi_k(i) K_{\mu} \phi_l(i) \rangle C_{1l} = \mathbf{C}_{\mu}^+ \mathbf{K} \mathbf{C}_{\mu}
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

Sustituyendo (36) en (20) se deduce que

$$E = 2 \sum_{\mu}^n \mathbf{C}_{\mu}^+ \mathbf{H} \mathbf{C}_{\mu} + \sum_{\mu}^n \sum_{\nu}^n \mathbf{C}_{\mu}^+ (2 \mathbf{J}_{\nu} - \mathbf{K}_{\nu}) \mathbf{C}_{\mu} \tag{37}$$

La aplicación del método variacional sobre la anterior expresión (37) para la energía, conduce a las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan [8,10]:

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_{\mu} = \sum_{\nu}^n \mathbf{S}_{\nu} \mathbf{C}_{\nu} \epsilon_{\mu\nu} \tag{38}$$

donde la matriz  $\mathbf{F}$  tiene la forma

$$\mathbf{F} = \mathbf{H} + \sum_{\nu}^n (2 \mathbf{J}_{\nu} - \mathbf{K}_{\nu}) \tag{39}$$

Habitualmente las ecuaciones de (38) se transforman unitariamente obteniéndose unos nuevos coeficientes  $\mathbf{C}_{\nu}^{\nu}$  y quedando que

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_{\nu}^{\nu} = \mathbf{S} \mathbf{C}_{\nu}^{\nu} \epsilon_{\nu} \tag{40}$$

Estas ecuaciones matriciales se expresan más corrientemente en forma secular

$$[\mathbf{F} - \mathbf{S} \epsilon_{\nu}] \mathbf{C}_{\nu}^{\nu} = 0 \tag{41}$$

donde las matrices  $F$ ,  $S$  y  $C_p^v$  son cuadradas de orden  $(m \times m)$ . Las  $n$  primeras columnas de la matriz  $C_p^v$  se identifican con los orbitales ocupados, de acuerdo con (12), mientras que las restantes  $(m - n)$  columnas se asocian a orbitales virtuales. La existencia de estos últimos tiene utilidad en la interpretación de los estados excitados para un sistema molecular.

La resolución de la ecuación secular (41) nos proporciona el valor de la energía de cada orbital, así como los coeficientes correspondientes. La matriz  $F$  depende de los orbitales, por tanto, hay que recurrir a un procedimiento iterativo, utilizando primero una matriz  $F$  aproximada, con unos orbitales de prueba. Esto nos permite obtener un conjunto de coeficientes mejorados. Repetimos el proceso hasta que dos matrices sucesivas  $C_p^v$ ,  $C_{\mu}^v$ , no difieran apreciablemente dentro de un margen de error previamente establecido. La consistencia puede fijarse también mediante un criterio relativo a la energía; hemos terminado el problema cuando las energías correspondientes a dos iteraciones sucesivas no difieran dentro del marco de error establecido.

Tiene interés destacar que la función  $\Phi_{\mu}$  de (30) no incluye el spín, se refiere solo a la parte espacial del orbital molecular. Los orbitales moleculares pertenecientes a una energía orbital determinada son a su vez base de una de las representaciones irreducibles del grupo puntual de la molécula - más adelante volveremos a tratar esta afirmación - ya se trate de MOs exactos o aproximados. Esto nos permite realizar grandes simplificaciones en el cálculo de los elementos matriciales de la ecuación (41). Por otra parte, existe una manera de asegurarnos que los orbitales MOs aproximados forman conjuntos de base de representaciones irreducibles, y es disponer de combinaciones lineales construídas con orbitales atómicos que sean funciones de base de dichas representaciones irreducibles. A estas combinaciones se las llama "orbitales de simetría", y los coeficientes del desarrollo se obtienen mediante criterios de simetría. El orbital de simetría se escribirá entonces como



$$\phi'_s = \sum_r C_{rs} \phi_r \quad (42)$$

siendo  $\phi_r$  un orbital atómico. La forma de representar ahora los orbitales MOs será

$$\Phi_j = \sum_s C'_{sj} \phi'_s \quad (43)$$

La forma de proceder con estos orbitales  $\Phi_j$  es la misma que para (30).

### C. LOS METODOS SEMIEMPIRICOS.

#### 1. Técnicas de aproximación.

El cálculo riguroso de todas las integrales implicadas en la ecuación (41) es muy costoso para un sistema molecular que posea un número relativamente grande de electrones. Esto plantea la conveniencia de desarrollar determinadas técnicas o métodos que nos permitan realizar de forma aproximada dicho cálculo. Para ello se hace uso unas veces de datos experimentales, otras se desprecia el valor de determinadas integrales. A estos métodos de aproximación se les llama también métodos semi-empíricos.

Pasamos a describir a continuación algunos tipos especialmente importantes de aproximaciones:

##### 1. 1. - Recubrimiento diferencial nulo.

La aproximación del recubrimiento diferencial nulo (ZDO) es previa a todas las aproximaciones de los métodos semi-empíricos. Históricamente fué introducida en los métodos de Hückel y VB. En ella se supone que los orbitales de base utilizados en (30) son ortonormales, con lo que

$$\langle \phi_{\mu}(i) | \phi_{\nu}(i) \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (44)$$

lo que lleva a la inmediata simplificación de la ecuación de Roothaan en la forma

$$[F - I \epsilon] C = 0 \quad (45)$$

Dentro de los métodos que consideran explícitamente la repulsión electrónica, la aproximación ZDO permite además reducir drásticamente el número de integrales recurriendo a la aproximación de Mülliken para evaluarlas:

$$\begin{aligned} \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_r(j) \phi_s(i) \rangle &\approx \\ &\approx \langle \phi_p(i) | \phi_s(i) \rangle \langle \phi_q(j) | \phi_r(j) \rangle \times \\ &\times \frac{1}{2} \left[ \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q(j) \phi_p(i) \rangle + \langle \phi_s(i) \phi_r(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_r(j) \phi_s(i) \rangle \right] \end{aligned}$$

Resulta que cualquier integral de repulsión multicéntrica puede expresarse de la forma

$$\langle p q | r s \rangle = S_{pq} \langle pp | rr \rangle S_{rs} \quad (46)$$

siendo, por otra parte,

$$\begin{aligned} \langle p q | r s \rangle &= \iint \phi_p^*(1) \phi_q(1) r_{12}^{-1} \phi_r^*(2) \phi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ S_{pq} &= \int \phi_p^*(1) \phi_q(1) d\tau_1 \end{aligned}$$

Puede expresarse (46) también en la forma

$$\langle p q | r s \rangle = \langle p p | r r \rangle \delta_{pq} \delta_{rs} \quad (47)$$

de donde se deduce que solo son diferentes de cero las integrales de Coulomb, siendo despreciables las de canje y las híbridas.

Es importante señalar aquí<sup>[11,12]</sup> que el conjunto de orbitales atómicos localizados sobre cada uno de los núcleos de una molécula puede siempre ortogonalizarse. En particular, dichos orbitales pueden ortogonalizarse "simétricamente" mediante la transformación

$$C' = S^{\dagger} C \quad (48)$$

donde  $S$  es la matriz de recubrimiento entre los orbitales atómicos localizados. Los orbitales ortonormales se llaman entonces de Wannier o Lowdin y cumplen aproximadamente la igualdad (47) de Mulliken<sup>[8,13,14]</sup>, haciéndose despreciables las correspondientes integrales híbridas y de canje.

Las funciones de base ortonormalizadas según (48) tienen el inconveniente de estar deslocalizadas, es decir, no están centradas sobre un sólo átomo sino sobre varios, si bien uno de ellos tiene una importancia sobresaliente respecto a los demás.

#### 1. 2. - Base mínima y electrones de valencia.

La elección de la base constituye la segunda aproximación común a todos los métodos semiempíricos. Dicha base no suele ser ortonormal y suele ser mínima (un orbital por cada terna de números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ). Su cálculo se limita a los electrones de valencia, olvidando los electrones de las capas internas. En estas condiciones la integral de atracción nuclear toma la forma:

$$-Z_A \langle \phi_p(i) | \frac{1}{r_{iA}} | \phi_p(i) \rangle \quad P \in B \neq A \quad (49)$$

siendo  $Z_A$  un número atómico efectivo igual al número de electrones de valencia del átomo A, considerando que el núcleo de A se encuentra en el campo de una distribución de carga centrada sobre el átomo B.

Para la integral de energía potencial y cinética, donde  $P \in A$ , se recurre a la aproximación de Goeppert-Mayer-Sklar que tiene la forma siguiente:

$$\langle \phi_p(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_p(i) \rangle = U_A^P \quad P \in A \quad (50)$$

donde  $U_A^P$  es el potencial de ionización - o la electroafinidad dependiendo de la paridad del número de electrones de valencia - para la distribución de carga  $\phi_p(i)$  del átomo A.

### 1. 3. - Evaluación de las integrales de Coulomb y de canje.

Las integrales de Coulomb y de canje se calculan sin tener en cuenta la deslocalización de los orbitales debida a la transformación de (48) y, además, prescindiendo de la parte angular. Al no considerar el número cuántico l, estas integrales pasan a depender exclusivamente de la naturaleza del átomo. Según esto, las integrales monocéntricas vienen dadas por la siguiente expresión:

$$\langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q(j) \phi_p(i) \rangle = \gamma_{AA} \quad p, q \in A \quad (51)$$

y las bicéntricas por

$$\langle \phi_p(i) \phi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_q(j) \phi_p(i) \rangle = \gamma_{AB} \quad \begin{array}{l} p \in A \\ q \in B \end{array} \quad (52)$$

Para dos orbitales  $\phi_p(i)$  y  $\phi_q(i)$  centrados sobre los núcleos A y B respectivamente, la integral de resonancia monoelectrónica, es tal

que

$$\langle \phi_p(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} - \frac{Z_B}{r_{iB}} | \phi_q(i) \rangle = \beta_{pq} \quad (53)$$

donde  $\beta_{pq}$  es una cierta magnitud que se hace proporcional a la integral de recubrimiento entre los citados orbitales, es decir:

$$\beta_{pq} = [\beta_A + \beta_B] \langle \phi_p(i) | \phi_q(i) \rangle \quad (54)$$

$\phi_p$  y  $\phi_q$  son orbitales de Slater y  $\beta_A$  y  $\beta_B$ , dos parámetros que dependen de la naturaleza de los átomos A y B, encontrándose su valor tabulado.

La aproximación de (54), en flagrante contradicción con la aproximación de Mülliken, se considera independiente de (44), (51), (52) y (53).

## 2. La matriz de Fock en el formalismo semi-empírico.

Los elementos de la matriz  $F$  de Fock (39), son de la forma

$$\begin{aligned} F_{pq} = & \langle \phi_p(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_q(i) \rangle + \\ & + \sum_r^m \sum_s^m Q_{rs} \left[ 2 \langle \phi_p(i) \phi_r(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_s(j) \phi_q(i) \rangle - \right. \\ & \left. - \langle \phi_p(i) \phi_r(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_q(j) \phi_s(i) \rangle \right] + \sum_{B>A} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (55)$$

donde  $Q_{rs} = \sum_{i=1}^n C_{ir} C_{is}$  es la matriz representando la densidad electrónica en la base empleada.

Aplicando sobre (55) las aproximaciones propias de los métodos semi-empíricos, obtenemos, para un elemento diagonal, la expresión siguiente:

$$F_{pp} = U_A^P - \sum_{B \neq A}^N Z_B \langle \phi_p(i) | r_{iB}^{-1} | \phi_p(i) \rangle + \\ + \sum_{B \neq A}^N \sum_{A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_B^N P_B \gamma_{AB} - Q_{pp} \gamma_{AA} \quad (56)$$

en la que  $P_B$  proporciona la densidad electrónica en el átomo B. Esta densidad se obtiene de sumar las densidades electrónicas de todos los spin-orbitales centrados en dichos átomos [13]:

$$P_B = \sum_q^{N_B} 2 Q_{qq}$$

Un elemento no diagonal puede estar referido a un único centro o a dos centros. En el primer caso

$$F_{pq} = -Q_{pq} \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | r_{ij}^{-1} | \phi_q(j) \phi_p(i) \rangle = -Q_{pq} \gamma_{AA} \quad p, q \in A \quad (57)$$

y en el segundo,

$$F_{pq} = \beta_{pq} - Q_{pq} \langle \phi_p(i) \phi_q(j) | r_{ij}^{-1} | \phi_p(i) \phi_q(j) \rangle = \beta_{pq} - Q_{pq} \gamma_{AB} \\ q \in B, \quad p \in A \quad (58)$$

Tiene interés recordar aquí que las integrales a tres centros se hacen nulas en virtud de la aproximación de Mulliken:

$$Z_B \langle \phi_p(i) | r_{iB}^{-1} | \phi_q(i) \rangle = 0 \quad \begin{array}{l} p \in A \neq B \\ q \in C \neq A \\ C \neq B \end{array} \quad (59)$$

### 3. Cálculo de la matriz de Fock en el formalismo CNDO/2.

El método CNDO/2 se caracteriza por algunas aproximaciones adicionales particulares [15].

3. 1. - Las integrales de repulsión  $\gamma_{AA}$  y  $\gamma_{AB}$  de (51) y (52) se calculan rigurosamente suponiendo que los orbitales  $\phi_p(i)$  son unos orbitales de Slater tipo S. Esta aproximación está en contradicción con las aproximaciones de Mulliken y ZDO. De aquí que otros métodos - MINDO, por ejemplo - prefieren evaluar dichas integrales a partir de datos empíricos para las  $\gamma_{AA}$ , y utilizando fórmulas de interpolación para las  $\gamma_{AB}$  (Mata-ga).

3. 2. - El potencial medio  $U_A^P$ , para un átomo desprovisto de su capa de valencia, se obtiene recurriendo al concepto de electronegatividad de Mulliken a través del potencial de ionización en el estado de valencia considerado

$$-I_p = U_A^P + (Z_A - 1) \gamma_{AA} \quad (60)$$

y de la afinidad electrónica,

$$-A_p = U_A^P - Z_A \gamma_{AA} \quad (61)$$

Realizando finalmente un promedio con (60) y (61) obtenemos que

$$U_A^P = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) + (Z_A - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \quad (62)$$

Dado que  $p$  depende de la naturaleza del orbital, tendremos diferentes potenciales medios, según que se trate de una densidad electrónica de tipo  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc.

3.3. - La integral de atracción nuclear (49) se evalúa dentro de la aproximación llamada de las integrales de penetración:

$$-Z_A \langle \phi_p(i) | \frac{1}{r_{iA}} | \phi_p(i) \rangle = -\gamma_{AB} Z_A + Z_A \mathcal{A}_{AB}$$

$$P \in B \neq A \quad (63)$$

siendo  $\mathcal{A}_{AB}$  la integral de atracción de un átomo neutro B por el núcleo  $Z_A$ , que se desprecia.

Es interesante apuntar que este procedimiento se adoptó frente al cálculo riguroso de (49) - CNDO/1 - por conducir a resultados más acordes con la experiencia, especialmente en cuanto a distancias de equilibrio se refiere.

Con estas nuevas aproximaciones (62) y (63) y teniendo en cuenta el concepto de carga neta,

$$Q_B = Z_B - P_B,$$

un elemento diagonal de la matriz de Fock se escribe como

$$F_{pp} = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) + \left[ (P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{pp} - 1) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_B - Z_B) \gamma_{AB}$$

$$(64)$$

Los elementos no diagonales se expresan de la misma forma.

#### 4. Expresión de la energía total.

Recordando que el operador hamiltoniano monoeléctrico o de "core" se escribe

$$H_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_B \frac{Z_B}{R_{Bi}}$$



el elemento diagonal de la matriz de "core" se expresa de la forma siguiente:

$$H_{pp} = -\frac{1}{2} (I_p + A_p) - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \quad (65)$$

mientras que los elementos no diagonales se escriben, a la vista de (57) y (58), por las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} H_{pq} &= 0 & p, q \in A \\ H_{pq} &= \beta_{pq} & p \in A \neq B \\ & & q \in B \end{aligned} \quad (66)$$

Una vez determinados los elementos de matriz, se puede escribir la energía electrónica de la forma siguiente:

$$E = \sum_{pq} Q_{pq} (H_{pq} + F_{pq})$$

en virtud del formalismo de Roothaan.

Finalmente, la energía total para cada configuración nuclear, teniendo en cuenta el efecto de repulsión internuclear, toma la forma:

$$E_T = \sum_{pq} Q_{pq} (H_{pq} + F_{pq}) + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (67)$$

#### D. EL CALCULO MO AB-INITIO.

##### 1. Elección de la base.

La resolución de (41) plantea el cálculo de unas integrales de repulsión electrónica entre orbitales atómicos. Si la molécula en estudio posee solo dos átomos, las integrales son mono- o bicéntricas, pero si posee más de dos átomos, pueden llegar a tener hasta cuatro centros. Tanto estas últimas como las de tres centros son hoy por hoy imposibles de calcular para unos orbitales como los de Slater. Por ello se acostumbra a recurrir a orbitales atómicos de gauss para estudiar moléculas de más de dos átomos. Estos orbitales tienen la forma

$$G = X^l Y^m Z^n \cdot e^{-\alpha r^2} \quad (68)$$

donde l, m y n toman valores enteros y  $\alpha$  es un número positivo o exponente orbital.

Vamos a ver a continuación que utilizando orbitales de gauss, una integral de tres o cuatro centros queda reducida a otra de sólo dos centros. Efectivamente el producto de dos funciones de gauss es otra función de gauss. Dadas las gaussianas

$$G_i(r_A) = \exp(-\alpha_i r_A^2)$$

y

$$G_j(r_B) = \exp(-\alpha_j r_B^2)$$

en forma abreviada, vamos a determinar su producto. Hacemos

$$r_A = r_c + a \quad \text{y} \quad r_B = r_c - b$$

siendo  $a + b = S$ . Como

$$G_i(r_A) \cdot G_j(r_B) = \exp \left[ - (a_i r_A^2 + a_j r_B^2) \right] \quad (69)$$

de desarrollar el exponente y hacer  $a_i a = a_j b$ , obtenemos éste reducido de la siguiente forma:

$$a_i (r_c + a)^2 + a_j (r_c - b)^2 = (a_i + a_j) r_c^2 + (a^2 a_i + b^2 a_j) \quad (70)$$

Si sustituimos en (70) los valores que corresponden a los parámetros  $a$  y  $b$ , es decir,

$$a = \frac{a_j S}{(a_j + a_i)}$$

y

$$b = \frac{a_i S}{(a_j + a_i)}$$

(70) queda definitivamente como

$$(a_i + a_j) r_c^2 + \left( \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} S^2 \right) \quad (71)$$

con lo que el producto (69) toma el valor

$$\begin{aligned} \exp \left[ - (a_i r_A^2 + a_j r_B^2) \right] &= \exp \left[ - (a_i + a_j) r_c^2 - \frac{a_i a_j S^2}{(a_i + a_j)} \right] = \\ &= \exp \left[ - (a_i + a_j) r_c^2 \right] \exp \left[ - \frac{a_i a_j S^2}{(a_i + a_j)} \right] = K \cdot \exp (-a_k \cdot r_c^2) \end{aligned} \quad (72)$$

donde

$$K = \exp \left( - \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} S^2 \right)$$

y

$$a_k = a_i + a_j$$

Por tanto, según (72), el cálculo de una integral de cuatro centros con orbitales de Gauss queda reducido a una integral de dos centros:

$$\langle G_A \cdot G_B \left| \frac{1}{r_{12}} \right| G_C \cdot G_D \rangle \equiv \langle G_e \left| \frac{1}{r_{12}} \right| G_f \rangle \quad (73)$$

## 2. Orbitales contraídos de Gauss.

La función de gauss (68) no describe de forma realista el orbital atómico. De aquí que utilizar una base construida con dichas funciones no conduce a los mejores valores para los observables. Para obviar este inconveniente se utilizan combinaciones lineales de gaussianas, [16,23]

$$\chi_j = \sum_i c_{ji} G_i \quad (74)$$

que simulan orbitales atómicos de tipo Slater.

Cada una de las gaussianas empleadas en (74) recibe el nombre de primitiva. La combinación lineal de varias primitivas se denomina gaussiana contraída (CGTO).

Los coeficientes de contracción de (74) se determinan por varios procedimientos. El método variacional es el más universal. Los orbitales contraídos se introducen después en el cálculo molecular. Las bases

utilizadas reciben diferentes denominaciones según el número de estos orbitales empleados. La base simple zeta (ZS), si el número de orbitales es uno; doble zeta (ZD), si el número de orbitales es dos; y triple zeta (ZT), para tres orbitales. Estos orbitales describen cada subcapa, prescindiendo de la parte angular. El número de gaussianas primitivas<sup>[27]</sup> (GTO) empleadas para cada valor del momento angular se indica entre paréntesis. Por ejemplo, (6, 3, 1) significa seis primitivas de tipo s, tres de tipo p y una de tipo d. Por otra parte, el número de gaussianas contraídas (CGTO) empleadas para cada valor del momento angular se expresa entre corchetes. Así por ejemplo [4, 2] para un átomo como el oxígeno significa que estamos empleando 4 orbitales contraídos de tipo s y dos orbitales contraídos de tipo p, es decir, una base doble zeta (ZD).

La determinación de los coeficientes de contracción por el procedimiento variacional nos proporciona unos orbitales atómicos razonables. Sin embargo un cálculo LCAO-MO supone una modificación sustancial de los orbitales atómicos de la capa de valencia. Por ello es conveniente utilizar, por lo menos para describir dicha capa, unos orbitales contraídos doble zeta. Una aproximación en la que se utiliza una base de tipo simple (SZ) para las capas internas y de tipo doble zeta (DZ) para la capa de valencia, se conoce con el nombre base de valencia desdoblada (SV) - split valence.

Al formarse la molécula, la nube electrónica de los átomos se deforma debido a las interacciones electrostáticas recíprocas. Los orbitales contraídos obtenidos en el cálculo de Hartree-Fock no pueden tener en cuenta dicha deformación por lo que se recurre a la inclusión de orbitales de simetría menor (momento angular más alto). Estos orbitales se conocen con el nombre de orbitales de polarización. La utilización de éstos se indica con la letra P, entendiéndose con ello el empleo de un orbital de tipo "p" para el caso del átomo de hidrógeno y de tipo "d" para elementos del segundo y tercer períodos. Por ejemplo, en el formalismo utilizado, una base

[4, 2, 1/2, 1] para la molécula de  $\text{CH}_4$  sería de tipo (DZP) por incluir un conjunto de orbitales "d" para el carbono y unos orbitales de tipo "p" para los hidrógenos.

La utilización de los orbitales de polarización es fundamental para describir con rigor la estructura electrónica molecular. Consta en la bibliografía<sup>[28]</sup> que se obtienen mejores observables y una mejor descripción de la geometría de la molécula cuando se utilizan bases polarizadas. La parametrización de un orbital de polarización plantea un nuevo problema. Habitualmente se emplea una gaussiana primitiva con un exponente adecuado, si bien un exponente óptimo depende de diversos factores principalmente del estado de valencia en que se encuentra la molécula, o de la orientación de sus enlaces. Por otra parte, la energía no experimenta una variación sustancial cuando se varían los exponentes de las funciones de polarización por lo que algunos investigadores proponen el uso de unos valores standard para dichos exponentes; así por ejemplo, el exponente para el orbital p del H se toma como  $\eta_p = 1.0$ <sup>[30,40]</sup> o bien  $\eta_p = 1.1$ <sup>[31,32]</sup>.

### 3. Bases de Pople.

En los últimos años Pople y colaboradores han propuesto dos utilizaciones diferentes de los orbitales de gauss:

#### 3.1. - La base STO-NG.

Consiste en simular un orbital de tipo Slater mediante una combinación lineal de N gaussianas primitivas. El valor de N oscila habitualmente entre 2 y 6, si bien N = 3 es el caso generalmente aceptado como standard. Esta simulación se lleva a cabo mediante métodos de mínimos cuadrados<sup>[34]</sup>. Cada función STO-NG obtenida se adapta utilizando un factor de escala  $\xi$  standard<sup>[29,33]</sup>. Obtenemos, así, una base atómica mínima, lo que indicamos como

$$\phi_s(\xi, r) = \xi^{3/2} \cdot \phi'_\mu(1, \xi r) \quad (75)$$

donde  $\phi_{\mu}^i(1, \xi, r)$  es la función STO-NG y  $\phi_s(\xi, r)$  es el orbital atómico que se utiliza posteriormente en (30) para llevar a cabo el cálculo molecular. La función gaussiana  $\phi_{\mu}^i(1, \xi, r)$  para  $\xi = 1$  se refiere a la base mínima dada por

$$\phi_{1s}'(1, r) = \sum_k^K d_{1s,k} g_{1s}(\alpha_{1k}, r) \quad (76-a)$$

$$\phi_{2s}'(1, r) = \sum_k^K d_{2s,k} g_{1s}(\alpha_{2k}, r) \quad (76-b)$$

$$\phi_{2p}'(1, r) = \sum_k^K d_{2p,k} g_{2p}(\alpha_{2k}, r) \quad (76-c)$$

donde  $g_{1s}$  y  $g_{2p}$  son orbitales de gauss:

$$g_{1s}(\alpha, r) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \cdot \exp(-\alpha r^2) \quad (77-a)$$

y

$$g_{2p}(\alpha, r) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} \cdot r \cdot \exp(-\alpha r^2) \cos \theta \quad (77-b)$$

Esta base es de tipo (SZ), es decir, se utiliza una sola gaussiana contraída por subcapa.

La función (76-b) se expresa habitualmente como combinación lineal de gaussianas del tipo 1s eludiendo el uso de orbitales de tipo 2s por razón de comodidad. Por otra parte, las funciones  $\phi_{2s}'$  y  $\phi_{2p}'$  utilizan gaussianas con el mismo exponente <sup>[24,25,26]</sup>. Esta restricción también introduce una mayor comodidad en el cálculo de las integrales bielectrónicas:

$$(\mu \nu | \lambda \sigma) = \int \int \phi_{\mu}^i(1) \phi_{\nu}^j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^k(2) \phi_{\sigma}^l(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Las constantes "d" y "α" de (76) se eligen con la condición de hacer mínimas las integrales

$$\mathcal{E}_{1s} = \int (\vartheta_{1s} - \vartheta'_{1s})^2 d\tau$$

y

$$\mathcal{E}_{2s} + \mathcal{E}_{2p} = \int (\vartheta_{2s} - \vartheta'_{2s})^2 d\tau + \int (\vartheta_{2p} - \vartheta'_{2p})^2 d\tau$$

Existen estudios <sup>[34]</sup> sobre el interés práctico en la optimización del exponente  $\xi$ . Es suficiente un valor standard en el cálculo de energías atómicas; sin embargo, la distribución de carga y el momento dipolar son sensibles a unos exponentes optimizados.

### 3. 2. - La base N-31G.

Se trata de una base del tipo de valencia desdoblada (SV). La constituyen N gaussianas primitivas para construir el orbital contraído de la capa interna de los átomos del primero y segundo períodos, y una combinación de cuatro primitivas para describir la capa de valencia. Estas cuatro primitivas se distribuyen en dos orbitales contraídos; el primero consta de tres primitivas y el segundo de una sola. Por ejemplo, para un átomo como el carbono la base viene dada por

$$\vartheta_{1s}(r) = \sum_{k=1}^N d_{1s,k} g_{1s}(\alpha_{1k}, r) \quad (78-a)$$

$$\vartheta'_{2s}(r) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k} g_{1s}(\alpha_{2k}, r) \quad (78-b)$$

$$\vartheta'_{2px}(r) = \sum_{k=1}^3 d_{2p,k} g_{px}(\alpha_{2k}, r) \quad (78-c)$$



$$\phi_{2s}''(r) = d_{2s,1}'' g_{1s}(\alpha_{21}'', r) \quad (78-d)$$

$$\phi_{2px}''(r) = d_{2p,1}'' g_{px}(\alpha_{21}'', r) \quad (78-e)$$

Las funciones  $\phi'$  y  $\phi''$  describen la parte más interna y externa respectivamente de la capa de valencia ya que  $\alpha_{2k}'' < \alpha_{2k}'$ . También aquí los orbitales 2s y 2p tienen los mismos exponentes.

En el caso del hidrógeno, la única opción posible es el desdoblamiento de la capa de valencia.

$$\phi_{1s}'(r) = \sum_{k=1}^3 d_k' g_{1s}(\alpha_k', r)$$

$$\phi_{1s}''(r) = d_k'' g_{1s}(\alpha_k'', r)$$

Es habitual hacer  $N=4$  en (78-a) representándose esta base como 4-31 G. La capa de valencia se expresa en el formalismo de Pople como (4)/[2] queriendo decir con ello que se utilizan dos funciones contraídas, [2], y en total cuatro primitivas, (4).

Los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción se determinan minimizando la energía de los correspondientes estados atómicos fundamentales [25, 26]. El factor de escala se introduce de la misma forma que se hizo en (75). Tanto los coeficientes de contracción como el factor de escala se utilizan como parámetros standard.

La elección de un número diferente de primitivas para describir distintas capas electrónicas, parece especialmente indicado para obtener una buena energía total, ya que las capas internas contribuyen más en dicha energía. Por otro lado, el empleo de una base de valencia desdoblada permite más flexibilidad en cuanto al cálculo autoconsistente molecular.

Estas características de la base N-31G la hacen muy superior a la anterior.

Tanto una base como la otra admiten la inclusión de unas gaussianas primitivas de simetría inferior con el objeto de introducir efectos de polarización. Pople y colaboradores prevén la introducción de orbitales de polarización en dos etapas. La inclusión de primitivas de simetría d para átomos del primero y segundo período, se indica mediante un asterisco: N-31G<sup>\*</sup>, STO-3G<sup>\*</sup>. Cuando la polarización se extiende al átomo de hidrógeno, con la inclusión de unos orbitales p, se añade un nuevo asterisco: N-31G<sup>\*\*</sup>. En el formalismo de Pople, decimos que la base N-31G<sup>\*\*</sup> es del tipo (SVP).

CAPITULO II

## CAPITULO II

### TEORIA DE GRUPOS

#### A. INTRODUCCION.

Se llama configuración a cada disposición de los núcleos de un sistema molecular en el espacio físico. Por otra parte, el conjunto de todas las posibles configuraciones nucleares define la estructura molecular. A partir de aquí, se define como molécula no-rígida todo sistema cuya estructura oscila constantemente entre varias configuraciones a la temperatura ordinaria. En este tipo de moléculas, cada configuración depende paramétricamente de determinadas magnitudes como son las longitudes y ángulos de enlace, entre otras. Estos parámetros se fijan en dependencia con las condiciones experimentales. Los movimientos que la molécula realiza son rotaciones, pseudorotaciones, o bien inversiones o fluxaciones. Y las configuraciones nucleares que la molécula alcanza son energéticamente degeneradas o casi-degeneradas. Las oscilaciones son tanto más fáciles cuanto más configuraciones nucleares degeneradas existen en la molécula.

Las energías asociadas a los cambios de configuración son suficientemente pequeñas como para poder resolver la ecuación del movimiento nuclear dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. La frecuencia con que un cambio se produce varía estrechamente con la masa molecular, el nivel de temperatura y la altura de la barrera de potencial. Cuando el contenido de energía potencial de una configuración es mínimo se dice de ella que es una configuración preferida. Las moléculas no rígidas presentan varios mínimos casi-degenerados oscilando de unos a otros con una frecuencia definida y en intervalos de tiempo suficientemente asequibles a escala humana. A este efecto, se puede destacar la diferencia que establece Fasteknakel<sup>[41]</sup> entre molécula rígida y otra que no lo es, y cita al  $\text{NH}_3$  co-

mo ejemplo de molécula no-rígida porque en su estado fundamental realiza  $24 \times 10^9$  inversiones en un segundo<sup>[33]</sup>, mientras que el  $\text{CH}_3\text{Cl}$ <sup>[34]</sup> es una molécula rígida ya que necesita de billones de años para realizar el mismo cambio. Günthard<sup>[32]</sup> añade que una molécula rígida mantiene una estructura que se caracteriza por la casi constancia de los parámetros de unas configuraciones nucleares a otras.

La existencia de configuraciones nucleares degeneradas en un sistema molecular no-rígido permite definir operaciones físicas como rotaciones, inversiones y traslaciones que no son operaciones de simetría en sentido habitual pero poseen las propiedades matemáticas de formar "Grupos". Para la mayoría de los sistemas no-rígidos estos grupos son desconocidos y deben deducirse. Su utilización, sin embargo, permite simplificar grandemente la resolución de la ecuación del movimiento nuclear, y permite clasificar y analizar las posibles soluciones.

A partir de los valores encontrados para la energía de cada solución de la ecuación del movimiento nuclear, se puede en principio calcular las poblaciones en función de la temperatura, así como las contribuciones del movimiento a la energía interna, entropía y energía libre. A partir de las poblaciones de los diversos estados se puede establecer una "estructura media" del sistema para una temperatura dada. Esta estructura media debe simplificar las interpretaciones de los espectros IR, RMN, etc.

#### B. TEORIA DE GRUPOS PARA MOLECULAS NO RIGIDAS.

Se conocen trabajos realizados por Wilson<sup>[28,29]</sup> y Howard<sup>[27]</sup> pioneros en el tratamiento de moléculas no rígidas, así como por Hougen<sup>[36]</sup> si bien este último es más moderno que los anteriores (1962). Hacia la misma época en que Hougen realiza sus investigaciones, otros dos investigadores, Longuet-Higgins y Altmann proponen sus teorías sobre la Simetría Molecular y el Supergrupo de Schrödinger respectivamente. Tanto éstos

dos últimos autores, como Høugen, fundamentan sus trabajos en la aproximación de Born-Oppenheimer. Longuet-Higgins adopta un punto de vista que, si bien es el más conocido, carece del contenido físico-químico del de Altmann. Este aporta una interpretación del concepto de simetría más intuitivo.

También tiene interés citar aquí a Günthard, (1979), <sup>[32]</sup> que aporta un punto de vista más completo que los de los anteriores, si bien por otra parte es más matemático y complejo. No vamos a estudiar aquí su teoría pero sí cabe señalar que fundamenta sus estudios en la descripción geométrica de las configuraciones nucleares y reemplaza los recursos de los otros dos investigadores por definiciones matemáticas rigurosas. En definitiva se basa en el concepto de "isometría" de configuraciones nucleares y es, en todo caso, una generalización del concepto de "simetría envolvente" ("covering symmetry") que permite pasar de forma natural de moléculas rígidas a moléculas no-rígidas.

Ninguna de las teorías citadas es absolutamente satisfactoria, si bien en esta Tesis haremos más adelante uso de la teoría de Altmann por el carácter físico-químico que ya anteriormente quedó apuntado.

### 1. El grupo de la Simetría Molecular.

Según Longuet-Higgins, el grupo de simetría de una molécula se define como un grupo de operaciones que, aplicadas a las coordenadas de núcleos y electrones, dejan invariante la energía del sistema molecular, o lo que es igual, dejan invariante el hamiltoniano.

Longuet-Higgins construye una teoría para el tratamiento de moléculas no-rígidas basada en las operaciones de identidad,  $E$ ; permutaciones de las coordenadas de posición y spin de todos los núcleos idénticos,  $P$ ; inversión,  $E^*$ ; y permutaciones-inversiones,  $P^*$ .

La última operación se define como  $P^* = E^* P = P E^*$ .

El conjunto de todas estas operaciones forma un grupo que recibe el nombre de "grupo completo de las operaciones de permutaciones y permutaciones-inversiones de los núcleos".

Longuet-Higgins sostiene que todas las operaciones no son igualmente interesantes y para distinguir entre ellas introduce el concepto de operación "realizable". Esta operación es posible cuando la molécula en su oscilación no tiene que vencer una barrera de energía potencial insuperable. Las permutaciones que conducen a la inversión del  $\text{NH}_3$ , por ejemplo, son operaciones realizables, observándose experimentalmente dicha inversión. Mientras que las permutaciones que conducen a la inversión del  $\text{CH}_3\text{Cl}$  constituyen una inversión irrealizable que no se observa experimentalmente.

El grupo de Simetría Molecular de Longuet-Higgins está formado por todas las operaciones factibles o realizables,  $P$  (incluyendo  $E$ ) y todas las operaciones factibles  $P^*$  (sin incluir necesariamente  $E^*$ ).

Tomamos como ejemplo ilustrativo la molécula de  $\text{CH}_3\text{-BF}_2$  [40]. Esta molécula posee un radical metilo que puede girar libremente en torno al enlace central. Como es sabido, los niveles de rotación interna de esta molécula se clasifican según el grupo  $C_{6v}$  [37], ya que dicha molécula no posee simetría alguna en una configuración arbitraria.

El número de operaciones de simetría dentro del Grupo de Simetría Molecular es de doce (figs. 1 y 2). Los protones se numeran de 1 a 3 y los núcleos de fluor de 4 a 5. El sentido es el contrario a las agujas del reloj situándonos en el centro de la distancia que separa el átomo de C del de B.

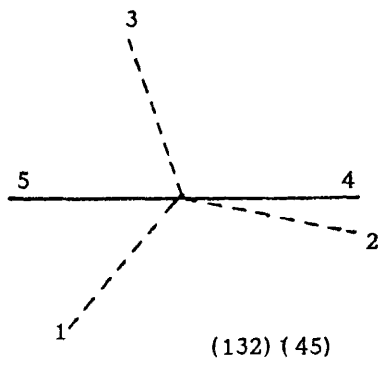
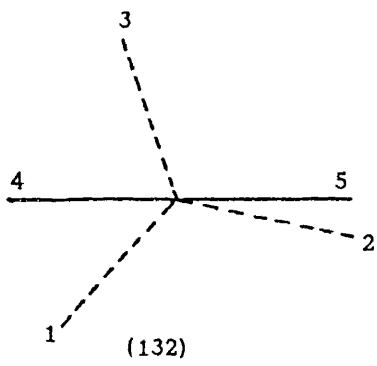
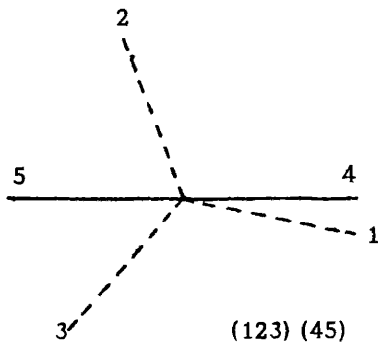
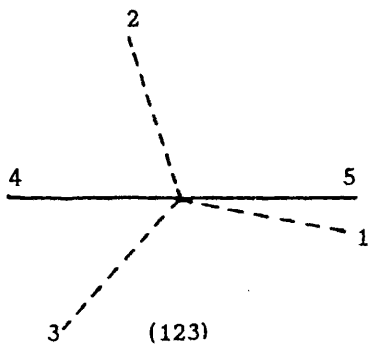
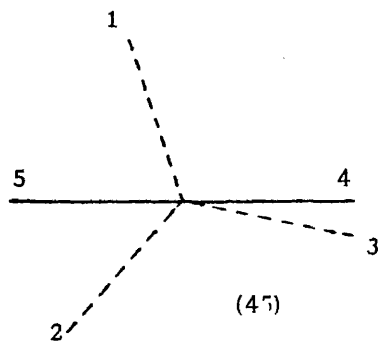
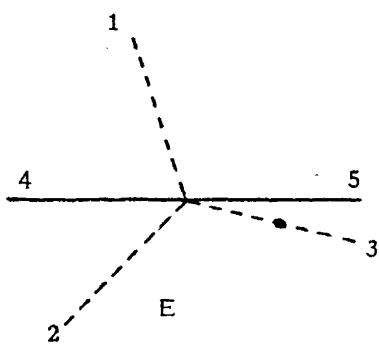


Fig. 1.



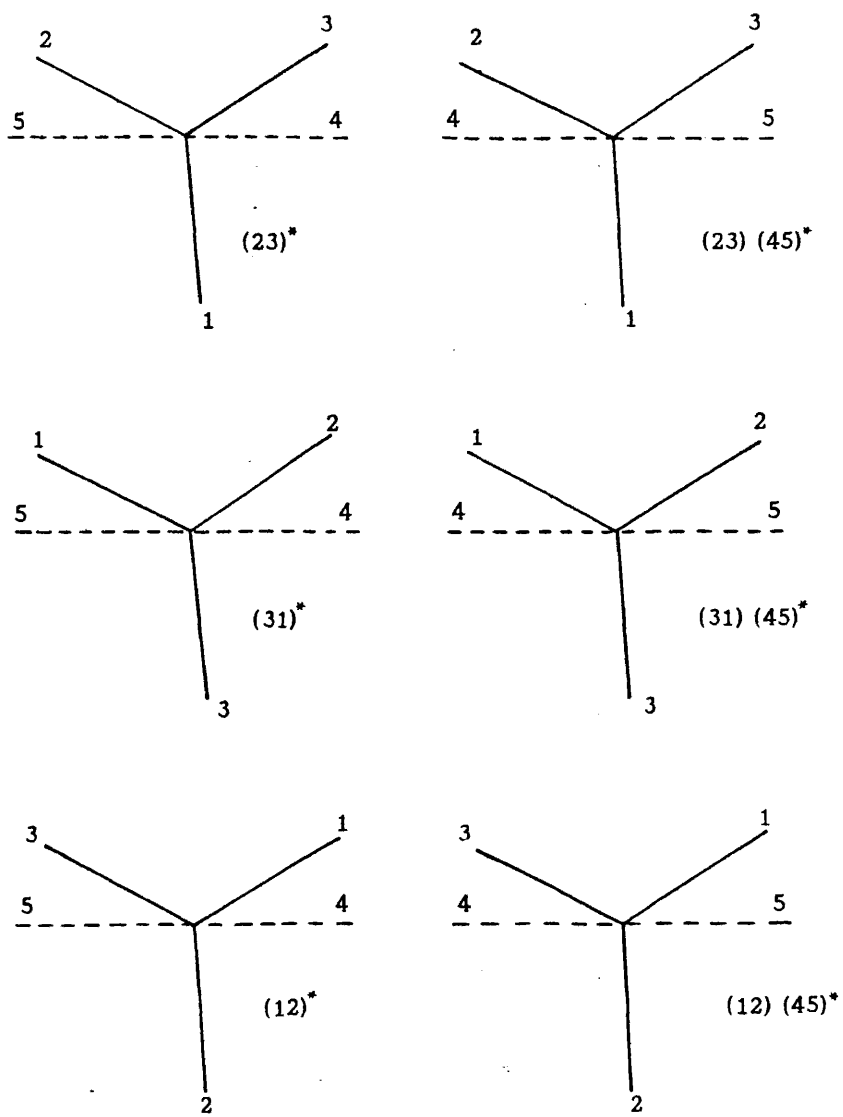


Fig. 2.

Las seis operaciones de permutación sin inversión se representan en la Fig. 1. Las otras seis restantes, permutaciones con inversión, se representan en la Fig. 2. En el caso de las seis primeras, basta realizar rotaciones del radical metilo respecto al plano  $\text{BF}_2$ . Los ángulos de rotación que se obtienen fácilmente de observar la figura 1 son  $0, 2\pi/3, 4\pi/3, \pi, 5\pi/3$  y  $\pi/3$ . De observar la figura 2 deducimos que las seis operaciones restantes son otras tantas rotaciones seguidas de una torsión del radical metilo a una posición simétrica respecto al plano  $\text{BF}_2$ . El grupo metilo ha pasado de estar desde la posición por debajo del plano del papel a una posición por encima del mismo como efecto de la inversión realizada.

Según Wilson y colaboradores los niveles de rotación-torsión que tienen lugar en esta molécula pertenecen a un grupo isomorfo del  $C_{6v}$ .

Podría esperarse en principio que esta molécula tuviese únicamente un plano vertical u horizontal, como posibles elementos geométricos de simetría en la configuración arbitraria que hemos adoptado como punto de partida. Desde el punto de vista de Longuet-Higgins, tiene, sin embargo, los doce elementos que hemos indicado en las figuras 1 y 2, donde observamos que no tiene lugar  $E^*$ .

En la Bibliografía [38] puede encontrarse la tabla de caracteres de esta molécula correspondiente al grupo de Simetría Molecular que le corresponde,  $G_{12}$ . Esta tabla nos permite calcular el peso estadístico de los niveles de rotación más bajos de la molécula de  $\text{CH}_3 - \text{BF}_2$ .

Todas las permutaciones de esta molécula son operaciones realizables, en el sentido indicado por Longuet - Higgins, siendo

equivalentes a meras rotaciones; el grupo de Simetría Molecular a que dan lugar, o grupo  $G_{12}$ , es isomorfo al grupo de simetría puntual  $C_{6v}$ .

Existen en la Bibliografía [38, 39] otros ejemplos que ilustran la teoría de Longuet-Higgins, como el caso del  $NH_3$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_3-CH_3$ , etc. De cualquier forma, los grupos de Longuet-Higgins tienen un carácter abstracto y, no es posible siempre tener la certeza de si una operación es o no factible. Este inconveniente desaparece en la teoría de Altmann que exponemos a continuación.

## 2. Teoría de Altmann.

Altmann propone una teoría equivalente pero más satisfactoria desde el punto de vista físico-químico. Este autor propone un grupo de operaciones llamado Supergrupo de Schrödinger que divide a su vez en dos subgrupos. Uno de ellos se construye con las operaciones de simetría habituales para moléculas rígidas. El otro engloba todas las operaciones posibles que no sean de simetría, si bien son operaciones que existen en la naturaleza y por tanto se dan en una molécula de forma real. Este último tipo de operaciones que son propias de la teoría de Altmann, reciben de su autor el nombre de operaciones "isodinámicas". Toda operación isodinámica lleva implícito el carácter de "factibilidad" a que alude Longuet-Higgins. El Supergrupo de Schrödinger es el producto semidirecto de los dos subgrupos citados, lo que se representa como

$$S = I \wedge G \quad (79)$$

siendo  $I$  el símbolo empleado para nombrar el subgrupo de operaciones isodinámicas, y  $G$  el correspondiente para nombrar el subgrupo de operaciones habituales de simetría.

El grupo  $I$  recibe el nombre de grupo isodinámico, mientras

que  $G$  se llama grupo de Schrödinger.

El simbolo  $\wedge$  significa "producto semidirecto" <sup>[35b-c, 40, 41]</sup>

## 2. 1. - El grupo de Schrödinger.

Como ya sabemos, las operaciones de Altmann se definen dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, interesándonos el estudio de la simetría para la parte electrónica de la función de ondas. En el estudio de los niveles de rotación-vibración de la molécula es donde cobra mayor importancia la aproximación citada por cuanto nos permite realizar un estudio de la simetría del potencial en el cual se mueven los núcleos.

Elegimos un sistema de ejes de laboratorio  $X, Y, Z$ , y un sistema de ejes moleculares  $x, y, z$  solidario con la molécula. El operador hamiltoniano electrónico para una configuración nuclear dada tiene la forma:

$$H_{XYZ,xyz}(r_1, r_2, \dots, r_n, m_1, m_2, \dots, m_n) \quad (80)$$

donde  $r_1, r_2, \dots, r_n$  son las coordenadas de los núcleos respecto a los ejes moleculares, empleándose los enteros  $1, 2, \dots, n$  para etiquetar los núcleos con respecto a los ejes fijos.  $m_n$  en (80) se utiliza para nombrar la masa del núcleo  $n$ . En este hamiltoniano, los núcleos son partículas discernibles y suponemos a cada uno de ellos fijo en un punto del espacio o, en otra forma, despreciamos el intercambio entre núcleos. Señalamos, por otra parte, que en (80) no se han tenido en cuenta variables como el tiempo u otras.

Bajo estas consideraciones define Altmann la "operación de simetría" como un cambio de ejes que deja el hamiltoniano (80) invariante, y llama "Grupo de Schrödinger" al formado por todas estas operaciones.

En el Grupo de Schrödinger hay que distinguir la existencia

de dos subgrupos: el subgrupo Euclídeo y el subgrupo de las operaciones discretas.

Las operaciones euclídeas son aquellas que producen un cambio en los ejes de Laboratorio  $X, Y, Z$ , y dejan invariante el hamiltoniano. Son las traslaciones y rotaciones propias de los ejes  $X, Y, Z$ , mientras los ejes  $x, y, z$  permanecen inmóviles con la molécula solidaria.

Las operaciones discretas consideran a la molécula en posición fija respecto a  $X, Y, Z$ . Una rotación propia o impropia de los ejes  $x, y, z$  deja inalteradas las etiquetas de los núcleos, mientras que las coordenadas  $r_i$  varían en cuanto que se producen permutaciones en las coordenadas de los mismos. Así, el hamiltoniano

$$H_{XYZ,xyz} (r_2, r_1, \dots, r_n, m_2, m_1, \dots, m_n) \quad (81)$$

es el mismo que el de  $(2)^{30}$ .

Tanto la operación Discreta como la Euclídea se han considerado como cambios de ejes; bien los ejes solidarios a la molécula, bien los ejes del Laboratorio, respectivamente. Pero, en sentido práctico, es más conveniente referirse a cambios de puntos. De aquí que las operaciones euclídeas pueden entenderse como aquellas que dejan invariantes los ejes del Laboratorio y trasladan o rotan los ejes de la molécula con ella misma. Por otra parte, las operaciones discretas son las que, dejando invariantes los ejes tanto del laboratorio como de la molécula, tienen en cuenta el movimiento de puntos en el espacio con sus correspondientes etiquetas. La primera forma de interpretación recibe el nombre de "pasiva", llamándose a la segunda "activa". Esta última es la que utilizaremos en adelante.

Es fácil confundir <sup>[35c]</sup> la interpretación activa con una permutación, pero la diferencia estriba en que cuando tiene lugar aquella se mueven, no solo los puntos donde se ubican los núcleos sino, también, los pun-

tos donde se ubica algún electrón. Por ejemplo, Fig. 3, de (a) a (b) se realiza una permutación de las coordenadas de los núcleos, pero dicho cambio es una operación de simetría incompatible con la aproximación de Born-Oppenheimer, si bien deja el hamiltoniano invariante. La operación  $C_3^-$  del (c) es una operación discreta cuya representación activa se da en (d). Si se compara esta última representación (d) con la (a) puede creerse a primera vista que se trata de una permutación, pero si se compara con (b) se observa que en este caso no ha variado de posición el punto en el que se calcula la función electrónica, mientras que en (d) se ha dado el citado cambio.

El grupo de Schrödinger se expresa como el producto directo de los dos subgrupos citados, es decir:

$$G = C \times R$$

donde C es la denominación del subgrupo de las operaciones Euclídeas, mientras que R corresponde al de las operaciones discretas.

## 2.2. - El grupo de Altmann.

Para poder abordar el estudio de la dinámica interna, consideremos el sistema molecular en una configuración asimétrica. Sea, por ejemplo, Fig. 4, la molécula de agua (a) deformada. Supongamos que vamos a calcular los niveles electrónicos de esta molécula.

El hamiltoniano electrónico tiene la forma:

$$H_a = H(\vec{r}_O, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (82)$$

donde  $\vec{r}_O$ ,  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$  son las coordenadas de los átomos de oxígeno e hidrógeno correspondientes. Este hamiltoniano es el que ya indicamos en (80), si bien ahora lo expresamos en forma simplificada.

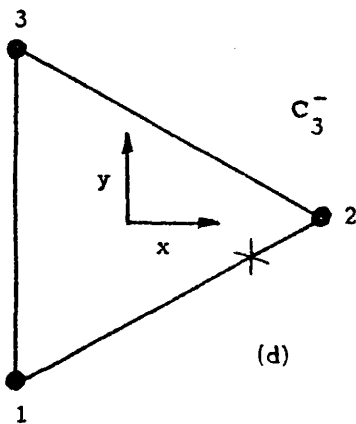
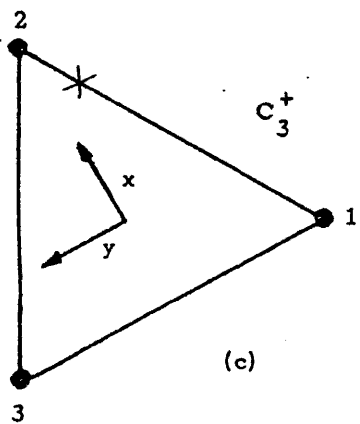
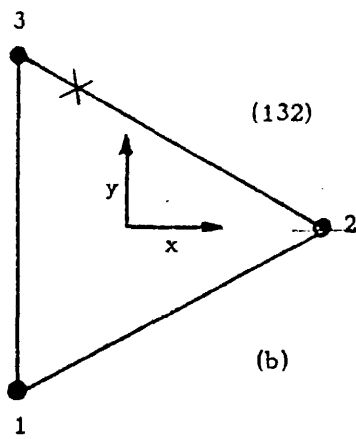
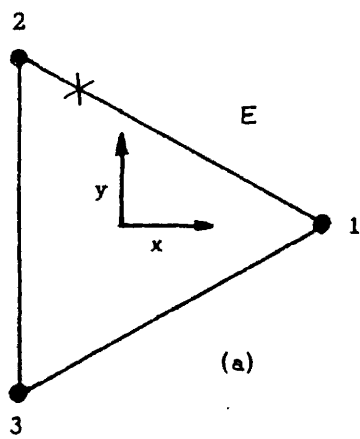


Fig. 3. El aspa representa la presencia de un punto del espacio.

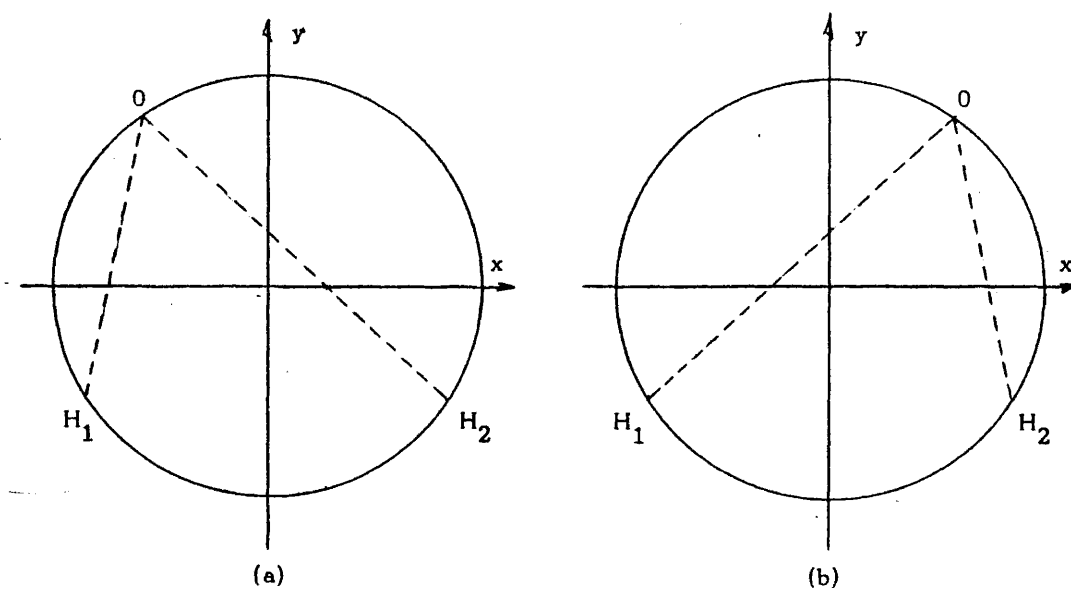


Fig. 4. Molécula de agua deformada según una configuración arbitraria. El eje z es perpendicular al plano del papel.

El grupo de Schrödinger de esta molécula deformada es:

$$G = E + \sigma_v = C_s$$



donde  $\sigma_v$  es la reflexión respecto al plano que contiene a la molécula.

Consideramos ahora otra configuración (b) diferente para la misma molécula. El hamiltoniano es

$$H_b = H(\vec{r}_0', \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (83)$$

el cual, además de ser diferente del (82) no puede obtenerse de aquel mediante una operación del Grupo de Schrödinger. Sin embargo, como la energía depende únicamente de las distancias relativas entre partículas, ambos hamiltonianos tendrán los mismos valores propios. Estas dos configuraciones a que nos hemos referido, que no pueden transformarse mutuamente por una operación de simetría, pero que tienen los mismos valores para la energía, se llaman "isodinámicas".

Llamamos "operación isodinámica" a aquella que transforma una configuración isodinámica en otra.

Las operaciones isodinámicas no son operaciones de simetría sino movimientos de algún átomo o grupo de átomos con respecto al resto de la molécula.

Dado que las operaciones isodinámicas pueden ser descritas en términos de permutaciones y permutaciones-inversiones de partículas idénticas, es evidente que el conjunto de todas las operaciones isodinámicas, para un sistema dado, forma un grupo que llamamos grupo de Altmann. Este grupo, como ya se indicó, se distingue en su nomenclatura mediante un superíndice I. El grupo y las operaciones están representadas habitualmente por letras itálicas que, cuando es posible, recuerdan grupos de simetría puntual análogos y operaciones de simetría análogos. Por ejemplo, en el caso de la molécula de la Fig. 4, el grupo de Altmann se expresa como

$$I = E + \sigma_{v'} = G_{s'}^I$$

donde  $\sigma_{v'}$  es la operación de torsión que transforma (a) en (b).

El concepto de operación isodinámica se remonta a estudios realizados por Wigner (1930). Años más tarde, Hougen (1962), vuelve a definir la operación isodinámica como generada a partir de otra puntual. Altmann (1966) enfoca el problema de las moléculas no-rígidas utilizando un concepto de operación isodinámica absolutamente original.

### 2.3. - El supergrupo de Schroedinger.

Existen dos puntos de relación entre el grupo de Schrödinger y el de Altmann:

a) Los grupos de Schrödinger de dos configuraciones isodinámicas son idénticos. Esta afirmación es obvia por cuanto para pasar de una configuración isodinámica a otra sólo es posible mediante una operación a su vez isodinámica, y ésta no lo sería si destruyese en su realización algún elemento de simetría.

b) Tanto I como G son grupos entre los cuales existe una operación de multiplicación. Esto permite definir el conjugado de I respecto a un elemento  $g \in G$ , tal que <sup>[35-a]</sup>

$$g I g^{-1} = \sum_j^I g I_j g^{-1} = I^g$$

donde  $I_j \in I$

Cuando  $g_i I g_i^{-1} = I \iff g_i I = I g_i$  se dice que I es invariante respecto al elemento  $g_i$ .

Los elementos de  $G$  que dejan a  $I$  invariante forman un subgrupo. Este subgrupo se llama "normalizador de  $I$  en  $G$ ", y se escribe según notación de Altmann,  $N(I \mid G)$ , o bien

$$N(I \mid G) = \left\{ g \mid I^g = I \right\}$$

Si  $N(I \mid G) = G$ , se dice que  $I$  es invariante respecto a todos los elementos de  $G$ , o que  $I$  es invariante respecto a  $G$ . Este resultado se indica de la siguiente forma:

$$I \triangleleft G \quad \text{si} \quad N(I \mid G) = G$$

Siendo el grupo de Altmann invariante respecto a la conjugación con todas las operaciones de  $G$ , escribamos más sencillamente que

$$g_i^{-1} I_j g_i = I_s$$

Esta relación significa que si  $g_i$  deja invariante la distribución nuclear,  $I_j$  la hace diferente. El efecto de  $g_i^{-1}$  consiste únicamente en re-etiquetar la configuración distorsionada según  $I_j$ . El resultado global en la interpretación es un cambio de configuración y, por tanto, es una operación isodinámica,  $I_s$ .

En cambio, no es siempre cierto que

$$I_j^{-1} g_i I_j = g_j$$

En efecto, la operación isodinámica  $I_j$  afecta de diferente forma a diversas partes de la molécula.  $g_i$  sitúa de nuevo las etiquetas de los núcleos, mientras que  $I_j^{-1}$  vuelve la molécula a la posición primitiva tal que  $I_j^{-1} g_i I_j = I_s$ .

Las operaciones de  $I$  y de  $G$  verifican que

$$I \cap G = E$$

siendo E el grupo de orden 1 formado únicamente por la operación identidad. Según la igualdad anterior, el elemento  $I_j g_i$  es único y solo tiene una interpretación. Como I es invariante para todo  $g_i \in G$ ,  $I \triangleleft G$ , entonces el conjunto de todos los posibles elementos  $\sum_{ji} I_j g_i$  es único, y escribimos que

$$\sum_{ji} I_j g_i = I \wedge G \quad (84)$$

El grupo formado,  $I \wedge G$ , se llama producto semidirecto de I y de G.

Por convenio, el grupo invariante I se coloca delante del signo  $\wedge$ . La operación que implica este signo no es conmutativa. Esta afirmación dejaría de ser cierta si G también fuese invariante, en cuyo caso el producto semidirecto pasaría a producto directo, lo que se indica mediante el signo  $\times$ , es decir:

$$I \times G$$

Esta relación, contra la anterior, es conmutativa.

Ya habíamos adelantado en (79) que el producto semidirecto del grupo de Altmann y del grupo de Schrödinger se llama Supergrupo de Schrödinger. Llamando a éste S, (84) se escribe ahora como

$$S = I \wedge G \quad (85)$$

### C. DESCRIPCION DE ALGUNOS GRUPOS DE ALTMANN.

#### 1. S para la molécula de $H_2O$ .

El Supergrupo de Schrödinger para la molécula de agua deformada de la figura 4 es

$$S = C_{s'}^I \wedge C_s,$$

como  $\sigma_v$  y  $\sigma_{v'}$  conmutan, el producto semidirecto se convierte en un producto directo,

$$S = C_{s'}^I \times C_s \sim C_{2v}$$

que es un grupo de orden 4, isomorfo con el grupo de simetría puntual  $C_{2v}$  que tiene la molécula en su configuración de equilibrio. Este resultado está de acuerdo con la técnica habitual de usar grupos puntuales de simetría de moléculas no deformadas en el estudio de pequeños desplazamientos como vibraciones, torsiones, etc.

#### 2. S para la molécula de $NH_3$ .

En la Fig. 5, se representan las 12 permutaciones y permutaciones-inversiones de los 3 átomos de hidrógeno en la molécula de amoníaco.

Como se puede ver, las 6 primeras operaciones son equivalentes a operaciones de simetría:

$$G = [E + 2 C_3 + 3 \sigma_v] = C_{3v}$$

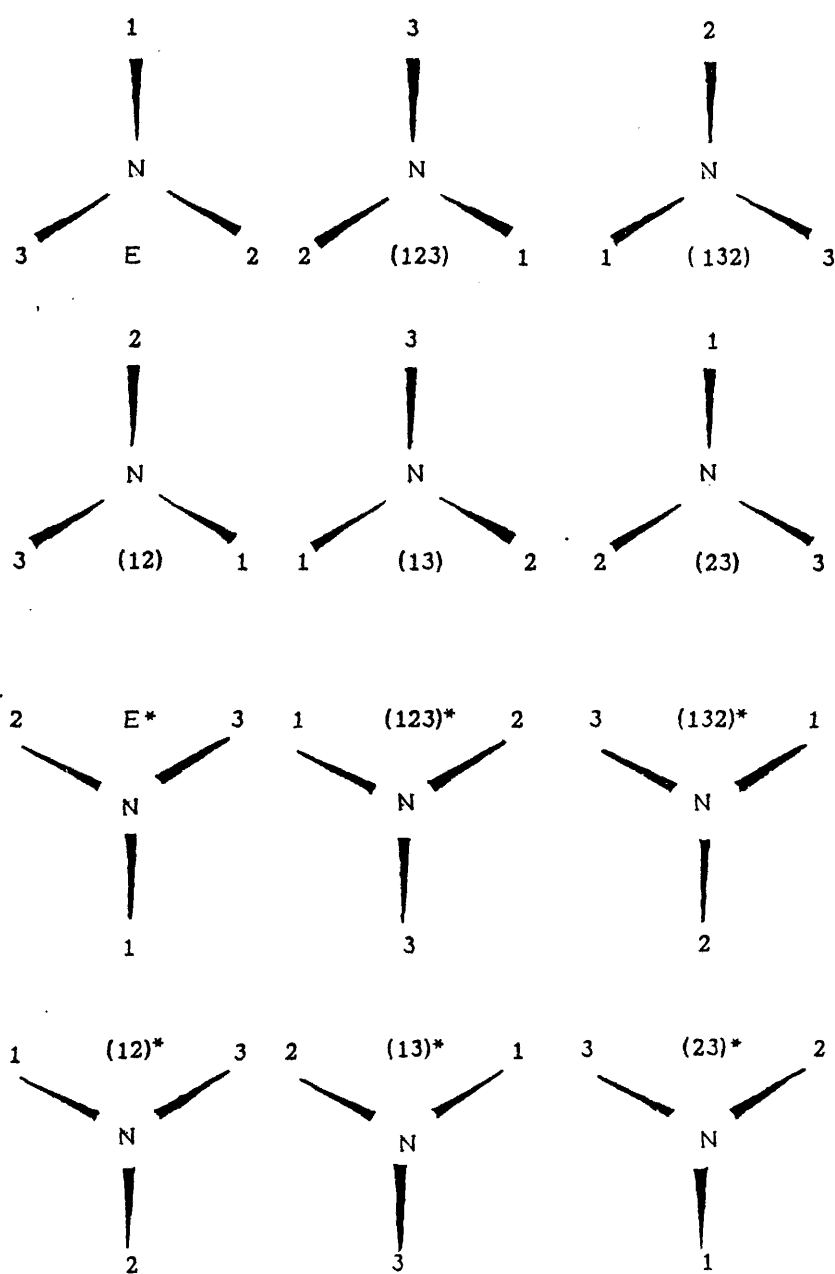


Fig. 5.

la séptima, en cambio, puede expresarse como la operación isodinámica de inversión, de la única variable  $\theta_1$ , tal que,

$$I = [\xi + \sigma_h] = e_s^I$$

Las restantes operaciones pueden obtenerse a partir de las primeras por simple multiplicación por  $\sigma_h$ .

El Supergrupo de Schroedinger se escribe como

$$S = I \wedge G = e_s^I \wedge C_{3v} \sim D_{3h}$$

Se trata de un grupo de dimensión 12, isomorfo con el grupo de simetría puntual  $D_{3h}$ .

#### D. ALGUNAS OPERACIONES ISODINAMICAS NOTABLES.

##### 1. El conmutador.

Elegimos la molécula  $CH_3 - BF_2$  que presenta un radical metilo pudiendo girar casi libremente. Como se sabe, los niveles de rotación de esta molécula se clasifican según las representaciones irreducibles del grupo de simetría puntual  $C_{6v}$ , si bien la molécula no posee ninguna simetría en una conformación arbitraria.

En la Fig. 6, se realiza una nueva representación de dicha molécula. Los átomos de hidrógeno están etiquetados de 1 a 3 y los de fluor de 4 a 5.

Las 6 configuraciones de arriba de la figura pueden obtenerse a partir de la primera por rotaciones del grupo metilo:  $e_3$ ,  $e_3^2$ ,  $e_2$ ,  $e_6$  y  $e_6^5$ . Estas configuraciones son isodinámicas porque se

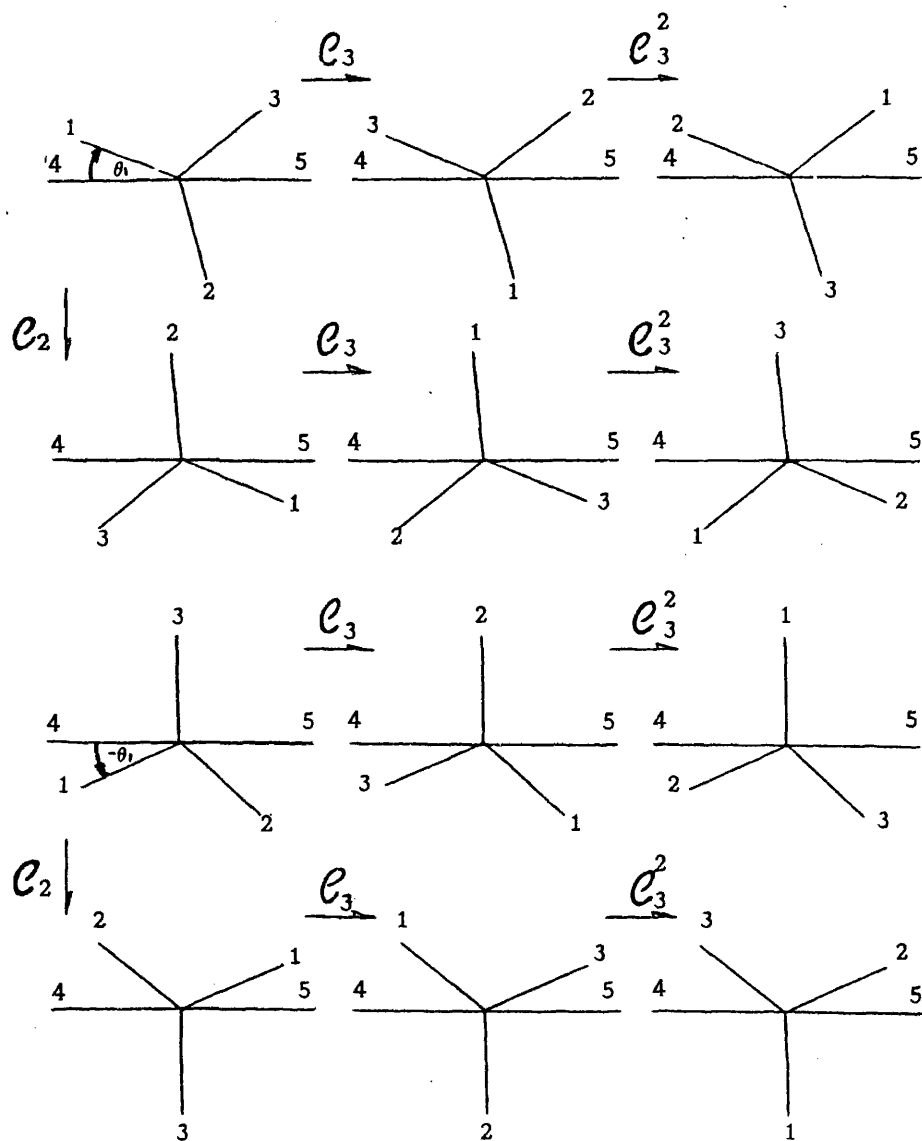


Fig. 6



conservan las distancias relativas entre los núcleos.

Tomamos ahora una cualquiera de las configuraciones citadas y definimos sobre ella el ángulo diedro,  $\theta_1$ , formado por uno de los planos BCH y el plano  $\text{BF}_2$ . Utilizando este último plano, como origen de rotaciones, realizamos la torsión del radical metilo pasando de  $\theta_1$  a  $(-\theta_1)$ . A esta operación se la llama "conmutador" y se la señala con la letra U. Escribimos, entonces, que

$$U f(\theta_1) = f(-\theta_1)$$

Aplicando a cada una de las 6 configuraciones de arriba el producto  $\mathcal{C}_3 U$  obtenemos las 6 configuraciones de abajo. Las operaciones U y  $\mathcal{C}_3 U$  son igualmente isodinámicas por conservar las distancias relativas.

El grupo de Schrödinger del  $\text{CH}_3 - \text{BF}_2$  en la conformación arbitraria está formado únicamente de la operación identidad:

$$G = C_1$$

por carecer la molécula de simetría en esta conformación. En cambio, el grupo de Altmann es

$$I = (\mathcal{C}_6^I \wedge U^I)$$

donde  $\mathcal{C}_6^I = (\hat{E} + 2\hat{C}_3 + \hat{C}_2 + 2\hat{C}_6)$

y  $U^I = (\hat{E} + \hat{U})$

El supergrupo de Schrödinger es, por tanto,

$$S = (\mathcal{C}_6^I \wedge U^I) \wedge C_1$$

que es isomorfo con el grupo de simetría puntual  $C_{6v}$ .

El ejemplo que hemos estudiado nos permite señalar que el grupo de Altmann puede dividirse en dos subgrupos:

1) El subgrupo de los pequeños desplazamientos o subgrupo de las vibraciones que deja invariantes las posiciones de equilibrio de los núcleos. Es el caso del movimiento de materia producido por el conmutador.

2) El subgrupo de los grandes desplazamientos o subgrupo isodinámico intrínseco, que transporta átomos de una posición de equilibrio a otra energéticamente equivalente.

Un subgrupo isodinámico intrínseco es el  $\mathcal{C}_6^I$ . Un subgrupo de pequeños desplazamientos es el  $U^I$ , o subgrupo de vibraciones.

Es importante señalar aquí que el conmutador conmuta con la operación  $C_3$  del grupo de Schrödinger. En cambio, no conmuta con la operación  $\mathcal{C}_3$  del grupo de Altmann.

## 2. El doble conmutador y el conmutador intercambio.

Estudiamos ahora el caso de la molécula de acetona, más compleja que la anterior, en la que existen dos rotores que pueden girar, por lo menos en principio, independientemente.

Esta molécula en una configuración arbitraria no tiene ninguna simetría, por tanto, su grupo de Schrödinger es  $C_1$ . Por otra parte, en la configuración más simétrica posee la simetría del grupo  $C_{2v}$ . Teniendo en cuenta que los dos rotores pueden girar independientemente, el subgrupo isodinámico intrínseco es

$$I_i = \mathcal{C}_3^I \times \mathcal{C}_3^{II}$$

donde  $C_3^I$  y  $C_3^{II}$  son los subgrupos correspondientes a la rotación de cada rotor.

El subgrupo intrínseco  $I_1$  es isomorfo del  $C_{2v}$ , por lo que se trata de un subgrupo de dimensión 4.

Consideremos una configuración arbitraria como se indica en la Fig. 7. Los átomos de hidrógeno se han etiquetado contra sentido de las agujas del reloj, vistos los grupos metilo desde el centro de la molécula. En esta conformación definimos dos ángulos diedros,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , formados por sendos planos C-CH de cada rotor y el plano CCC. Definimos la opera-

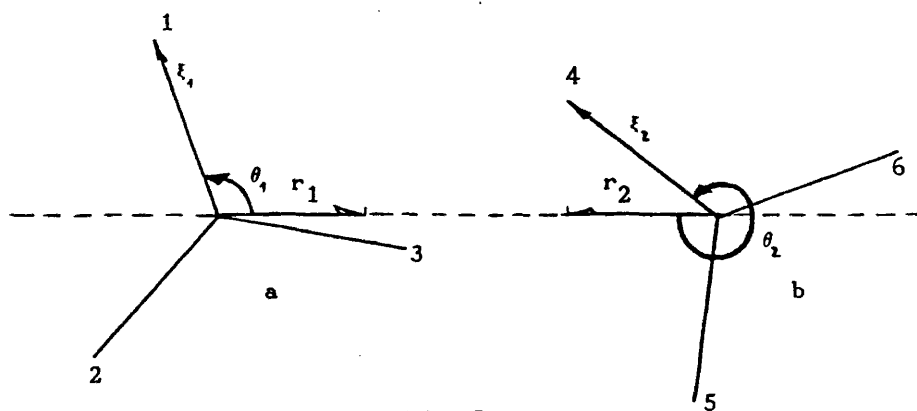


Fig. 7

ción "doble conmutación" como la torsión simultánea de los dos metilos según la cual  $\theta_1$  se convierte en  $-\theta_1$  y  $\theta_2$  en  $-\theta_2$ , siendo el segmento de plano CCC entre los dos metilos el origen de las rotaciones. La doble conmu-

tación se indica mediante el símbolo  $\hat{V}$  y expresamos el cambio que ha tenido lugar de la siguiente forma:

$$\hat{V} f(\theta_1, \theta_2) = f(-\theta_1, -\theta_2)$$

Asimismo, en la molécula de acetona se produce otro tipo de vibración por la torsión simultánea de ambos grupos metilos al pasar de  $\theta_1$  a  $\theta_2$  en uno de ellos y de  $\theta_2$  a  $\theta_1$  en el otro. A esta operación la llamamos "conmutador intercambio" y utilizamos el símbolo  $\hat{W}$  para su identificación. Es decir, escribimos que

$$\hat{W} f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_2, \theta_1)$$

Ambas operaciones,  $\hat{V}$  y  $\hat{W}$ , son isodinámicas ya que conservan las distancias, siempre que la estructura fija sea de simetría  $C_{2v}$  [38].

Con las dos operaciones introducidas, el subgrupo de las vibraciones puede escribirse como

$$I_c = \hat{E} + \hat{W} + \hat{V} + \hat{V} \hat{W}$$

o bien

$$I_c = W^I \times V^I$$

ya que  $[V, W] = 0$ .

Con todo lo dicho, el grupo de Altmann de la acetona es

$$I = I_i \wedge I_c = (C_3^I \times C_3^I) \wedge (W^I \times V^I)$$

cuyo orden es  $3 \times 3 \times 4 = 36$ .

El Supergrupo de Schrödinger es exactamente equivalente al I ya que el grupo de Schrödinger solo contiene la identidad. Por tanto,

$$S = (C_3^I \times C_3^{I'}) \wedge (W^I \times V^I)$$

que es un grupo isomorfo al  $G_{36}$ .

El grupo  $G_{36}$  no tiene isomorfismo con ninguno de los grupos usuales. Sin embargo, se calcula fácilmente tanto su tabla de multiplicación como la tabla de caracteres [40].

#### E. COMPARACION ENTRE LOS GRUPOS DE LONGUET-HIGGINS Y ALTMANN.

Es fácil encontrar la relación existente entre el Supergrupo de Schrödinger y el de Simetría Molecular de Longuet-Higgins. En primer lugar [38] se deduce esta relación para una molécula de un solo rotor,  $CH_3 - BF_2$ . Recurriendo de nuevo a las Fig. 1-2, observamos que son ciertas las equivalencias siguientes:

(1) = E	(45) = $C_2$
(123) = $C_3^-$	(123)(45) = $C_6^-$
(132) = $C_3$	(132)(45) = $C_6$
(23)* = U	(23)(45)* = U $C_2$
(13)* = U $C_3^-$	(13)(45)* = U $C_6^-$
(12)* = U $C_3$	(12)(45)* = U $C_6$

Se ha tomado como punto de referencia para realizar los giros  $C$  el centro del enlace C - B. Así,  $C_3^-$  es un giro de orden tres a favor de las

agujas del reloj, mientras que los símbolos  $C$  que no llevan signo alguno en el lado superior derecho, son giros en contra de las agujas del reloj.

Para una molécula con dos rotores, por ejemplo la acetona, que es la molécula objeto principal de esta tesis, recurrimos a la figura 7. De allí se deduce que

$$\begin{array}{ll}
 (123) & = 2 C_3 \\
 (456) & = 2 C_{3'} \\
 (14)(25)(36)(ab) & = 3 W \\
 (142536)(ab) & = 6 W C_3 \\
 (12)(45)^* & = 9 V \\
 (123)(456) & = 2 C_3^+ C_{3'}^+ \\
 (123)(465) & = 2 C_3^+ C_{3'}^- \\
 (14)(26)(35)(ab)^* & = 3 W V \\
 (142536)(ab)^* & = 6 W V C_3
 \end{array}$$

Las operaciones isodinámicas se han expresado de forma simplificada. A continuación damos la significación de los símbolos utilizados.

Con la notación  $2 C_3$  queremos expresar la existencia de las operaciones  $C_3^+$  y  $C_3^-$  para uno de los rotores. Igualmente,  $2 C_{3'}$  representa a las dos operaciones  $C_{3'}^+$  y  $C_{3'}^-$  para el otro rotor.

Otras equivalencias son:

$$\begin{aligned}
 2 C_3^+ C_{3'}^+ & \equiv C_3^+ \times C_{3'}^+ ; C_3^- \times C_{3'}^- \\
 2 C_3^+ C_{3'}^- & \equiv C_3^+ \times C_{3'}^- ; C_3^- \times C_{3'}^+ \\
 3 W & \equiv W ; W C_3^+ C_{3'}^- ; W C_3^- C_{3'}^+ \\
 6 W C_3 & \equiv W C_3^+ C_{3'}^+ ; W C_3^- C_{3'}^- ; W C_3^+ ; W C_3^- ; \\
 & W C_{3'}^+ ; W C_{3'}^- \\
 3 W V & \equiv W V ; W V C_3^+ C_{3'}^+ ; W V C_3^- C_{3'}^-
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 6 \, w v e_3 &\equiv w v e_3^+ e_{3'}^-; w v e_3^- e_{3'}^+; w v e_3^+; \\
 &\quad w v e_{3'}^-; w v e_{3'}^+; w v e_3^- \\
 9 \, v &\equiv v e_3^+ e_{3'}^+; v e_3^- e_{3'}^-; v; v e_3^- e_{3'}^+; \\
 &\quad v e_3^+ e_{3'}^-; v e_3^+; v e_{3'}^+; v e_3^-; v e_{3'}^-
 \end{aligned}$$

Vemos en ambos ejemplos que los dos grupos son equivalentes si bien la interpretación física es más clara en la teoría de Altmann.

A la hora de construir los grupos, así como las tablas de caracteres, la teoría de los supergrupos presenta cierta dificultad al obtener las operaciones isodinámicas. Por esta razón se ha utilizado la teoría de Longuet-Higgins, más sistemática, con mayor frecuencia.

En la siguiente tabla, (TABLA I), se representan los caracteres del grupo de simetría molecular  $G_{36}$  que corresponde a la acetona.

TABLA I. Tabla de caracteres del grupo de Simetría Molecular  $G_{36}$ , para la acetona.

	1	2	3	2	4	6	3	6	9
		(123)(456)	(14)(26) (35)(ab)*	(123)(456)	(123)	(142536) (ab)*	(14)(25) (36)(ab)	(142536) (ab)	(12)(45)*
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
A <sub>3</sub>	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1
A <sub>4</sub>	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
E <sub>1</sub>	2	2	2	-1	-1	-1	0	0	0
E <sub>2</sub>	2	2	-2	-1	-1	1	0	0	0
E <sub>3</sub>	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0
E <sub>4</sub>	2	-1	0	2	-1	0	-2	1	0
G	4	-2	0	2	1	0	0	0	0



68

### CAPITULO III

### CAPITULO III

#### DETERMINACION DE LA SUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL DE LA ACETONA.

##### A. INTRODUCCION.

El estudio de la dinámica interna de las moléculas no-rígidas se inicia con el conocimiento de la superficie de energía potencial sobre la cual se mueven los átomos. Si bien la Teoría de Grupos para sistemas no-rígidos conduce a una expresión funcional de la energía potencial que permite reducir el cálculo numérico considerablemente, esta energía tiene que ser calculada punto por punto, o lo que es igual, hay que calcular la energía total para una serie de configuraciones nucleares.

Por otra parte, los sistemas moleculares no-rígidos que presentan algún interés poseen, al menos, tres o cuatro átomos pesados juntamente con cuatro o seis átomos de hidrógeno. Este es, por ejemplo, el caso de la acetona. Además hay que añadir que las variaciones de energía son del orden de la kcal/mol, lo que supone mayor dificultad al realizar el cálculo de cada punto.

Hasta la fecha se han utilizado métodos semiempíricos para resolver este problema, si bien estos procedimientos no ofrecen suficiente garantía. Nosotros hemos utilizado el método CNDO/2 para obtener la función potencial que emplearemos en este trabajo. Igualmente hemos realizado cálculos ab-initio para obtener la citada función, y veremos después que los resultados con estos últimos no son superiores a los del método semiempírico.

Los métodos ab-initio utilizados, lo han sido dentro del for-

malismo Hartree-Fock, bien para base mínima, bien para base extendida.

En los cálculos realizados no se han tenido en cuenta efectos de polarización ni efectos de correlación electrónica. No obstante, se hace referencia a estos efectos al final del capítulo en consideración a su importancia.

Antes de utilizar los procedimientos de cálculo citados, hemos creído conveniente hacer un análisis de la barrera de rotación interna, interesándonos por su origen, descripción y clasificación.

Por otra parte, en moléculas como la acetona, hay que tener en cuenta la interacción entre los rotores al mismo tiempo que la interacción existente entre las rotaciones externa e interna. Con este motivo, hacemos también en este capítulo la descripción del método PAM que nos permite abordar este problema.

Finalmente, determinamos aquí la forma funcional de la función potencial para la molécula de acetona.

## B. ANÁLISIS DE LA BARRERA DE ROTACION INTERNA.

### 1. Origen de la barrera.

La energía correspondiente a la barrera de rotación interna supone una pequeña proporción de la energía molecular total. El origen de esta energía se encuentra en las transformaciones que experimentan los enlaces respecto a los cuales se realiza el fenómeno de la rotación interna o, también, a través del conocimiento de las fuerzas que interactúan entre los átomos o grupos de átomos de la molécula que no se encuentran unidos directamente por ningún enlace químico. Estas fuerzas reciben el nombre genérico de "fuerzas de barrera". Se deben esencialmente a la repulsión electrónica que sobre el plano macroscópico se conoce como efecto "estérico".

En situaciones más particulares, la barrera se debe también a fuerzas de resonancia o a la existencia de puentes de hidrógeno internos. Finalmente, deben señalarse como fuerzas responsables de algunas barreras las fuerzas de dispersión-polarización de Van der Waals, que deben asociarse a la correlación electrónica. El origen de la barrera se encuentra, por todo lo dicho, explicado en los siguientes puntos:

- a. - Repulsión electrónica.
- b. - Resonancia de enlace.
- c. - Existencia de puentes de hidrógeno internos.
- d. - Fuerzas de Van der Waals.

a. - Las repulsiones estéricas tienen lugar cuando dos átomos no enlazados se encuentran a una distancia menor que la correspondiente a la suma de sus respectivos radios de Van der Waals. Cobran una gran importancia en la naturaleza de la barrera cuando existen átomos voluminosos o grupos de átomos unidos directamente al enlace respecto al cual tiene lugar la rotación interna.

b. - La resonancia de enlace es propia de moléculas que presentan un enlace sencillo entre enlaces dobles, como el caso del butadieno y otras moléculas similares, en las cuales el enlace central adquiere cierto carácter de doble enlace debido a las contribuciones de carga o desplazamientos que tienen lugar en la formación de la estructura de resonancia. Este carácter de doble enlace es el responsable de la existencia de isomeria cis-trans. Es interesante apuntar que una barrera correspondiente a un doble enlace por resonancia presenta una altura comprendida entre las correspondientes al etano por un lado y al etileno por otro.

- c. - Las fuerzas de interacción debidas a la existencia de puentes de hidrógeno aparecen cuando este elemento se encuentra enlazado a un átomo más electronegativo que él y, al mismo tiempo, se halla próximo a un átomo del segundo período como puede ser un átomo de nitrógeno u oxígeno con un par electrónico libre ligado a la molécula
- d. - Las fuerzas de Van der Waals actúan independientemente de otras fuerzas presentes en la molécula. Los electrones corticales de cada átomo se encuentran en constante movimiento respecto al correspondiente núcleo. De aquí que no coincidan los centros positivos y negativos del átomo, dando lugar con ello a la presencia de dipolos instantáneos. Estos dipolos cambian su dirección constantemente y a gran velocidad con las oscilaciones de los electrones. El campo eléctrico en un átomo de un dipolo temporal puede inducir otro dipolo en fase con él mismo en un átomo próximo. Esto genera una interacción cuya energía ha sido determinada por London.

## 2. Descripción de la Barrera.

El conocimiento de las fuerzas intramoleculares se lleva a cabo mediante el estudio de funciones de potencial obtenidas experimentalmente <sup>[65]</sup>. Se hace un estudio de la función potencial correspondiente a la interacción entre un átomo determinado con respecto a cada uno de los que componen el grupo contrario a aquel a que pertenece el átomo elegido, y se expresa la interacción entre cada dos átomos mediante un desarrollo de Fourier:

$$V^{AB}(\alpha) = V_1^{AB} \cos \alpha + V_2^{AB} \cos 2 \alpha + \dots \quad (86)$$

para una torsión  $\alpha$ . Una vez que se han tenido en cuenta todos los pares AB posibles entre los dos grupos atómicos respecto al enlace sobre el que se ha producido la torsión, la energía de interacción total tiene la forma

$$V(\alpha) = V^{A_1 \dots (B_1 B_2 B_3 \dots)}(\alpha_1) + V^{A_2 \dots (B_1 B_2 B_3 \dots)}(\alpha_2) + \\ + V^{A_3 \dots (B_1 B_2 B_3 \dots)}(\alpha_3) + \dots = V_1 \cdot \cos \alpha + V_2 \cdot \cos 2\alpha + \dots \quad (87)$$

Esta expresión es equivalente a la función potencial obtenida empíricamente cuya forma es la siguiente:

$$V(\alpha) = V_0 + V_1 \cos \alpha + V_2 \cos 2\alpha + \dots \quad (88)$$

La equivalencia de (87) y (88) nos permite establecer una correspondencia entre los coeficientes de ambas lo que posteriormente servirá para obtener información sobre cada término  $V^{A_i B_i}$ .

El conocimiento de la barrera puede realizarse también expresando la energía como suma de contribuciones monoatómicas por un lado y biatómicas por otro [46-48]. Las contribuciones biatómicas implican un doble aspecto; por una parte las contribuciones biatómicas entre átomos enlazados; por otra, entre átomos no enlazados [49-51]. Esta forma de descomponer la energía tiene como finalidad estudiar la naturaleza de las fuerzas que dan origen a la barrera. De forma analítica se expresa que

$$V = \sum V_A + \sum V_{AB} + \sum V_{A \dots B}; \quad (89)$$

En el caso de que la molécula solo tenga un rotor, la energía de torsión se define como la diferencia entre las energías monoatómi-

ca y biatómica. El origen de esta diferencia se encuentra en la distribución de los electrones en la molécula.

Si la molécula tiene varios rotores, como es el caso de la acetona, hay que tener presente que las rotaciones de éstos no son normalmente independientes, y el análisis apropiado es el correspondiente a (87).

Fischer y Kollmar apuntan que cuando se hace un análisis en términos atómicos y biatómicos para moléculas diferentes, la existencia de enlaces semejantes presenta términos biatómicos parecidos. Y cuando un enlace es más fuerte, le corresponde un término biatómico mayor en valor absoluto. Por otra parte, los términos biatómicos correspondientes a átomos no enlazados son pequeños; su importancia estriba en la utilidad para determinar la energía de las diferentes conformaciones.

La distribución electrónica molecular permite también obtener información sobre el valor de la barrera. Se requiere, en este caso, conocer la variación de la densidad de carga para cada átomo con respecto a los ángulos de rotación interna. Esta densidad de carga se obtiene según la conocida expresión:

$$P_{AA} = \sum_i^A P_{ii}$$

siendo  $P_{ii}$  los elementos diagonales de la matriz densidad de carga y órdenes de enlace, centrados sobre el átomo A.

Por otra parte, ya que los elementos no diagonales de la matriz densidad están relacionados con el orden de enlace a través de una cierta rotación, se utilizan los índices de Wiberg <sup>[52]</sup>,

$$W_{AB} = \sum_p^A \sum_q^B P_{pq}^2 \quad (90)$$

para determinar una medida de la fuerza de enlace.

En (90),  $P_{pq}$  son los elementos no diagonales de la matriz densidad.

El análisis de la población electrónica tiene utilidad en el conocimiento de las correspondientes distribuciones de carga en diferentes rotámetros.

La igualdad (88), para un número  $n$  de configuraciones equivalentes en un giro de  $360^\circ$  se escribe

$$V(\theta) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos k n \theta + \sum_{k=0}^{\infty} b_k \sin k n \theta \quad (91)$$

Esta expresión queda transformada cuando se trata de una molécula con un rotor único. En este caso la función potencial es de simetría par al no depender del sentido de giro. Esto permite escribir (91) de forma simplificada

$$V(\theta) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos k n \theta \quad (92)$$

Si la molécula en estudio tiene dos rotores, como es el caso de la acetona, la expresión (91) pasa a depender de dos ángulos de rotación. No obstante, puede desarrollarse utilizando una sola variable <sup>[42]</sup>

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_i a_i V_i(\theta_1) \quad (93)$$

donde los coeficientes  $a_i$  se hacen depender del ángulo  $\theta_2$ .

$$a_i = \sum_j a_{ij} V_j(\theta_2) \quad (94)$$



Por sustitución de esta última igualdad en la anterior, se obtiene que

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_i \sum_j a_{ij} V_i(\theta_1) V_j(\theta_2) \quad (95)$$

siendo  $V_i(\theta_1)$  y  $V_j(\theta_2)$  funciones del tipo de (91). Sustituyendo por sus respectivos desarrollos, la expresión (95) queda como

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2) = & \sum_{K=0} \sum_{L=0} A_{KL}^{CC} \cos K n \theta_1 \cos L n \theta_2 + \\ & \sum_K \sum_L A_{KL}^{CS} \cos K n \theta_1 \sen L n \theta_2 + \\ & \sum_K \sum_L A_{KL}^{SC} \sen K n \theta_1 \cos L n \theta_2 + \\ & \sum_{K=1} \sum_{L=1} A_{KL}^{SS} \sen K n \theta_1 \sen L n \theta_2 \end{aligned} \quad (96)$$

Más tarde veremos que este desarrollo se simplifica al tener en cuenta las propiedades de simetría molecular. La utilización de la Teoría de Grupos nos permite abordar este problema.

Por otra parte, en el desarrollo (96) se diferencian cuatro tipos de términos principalmente. Los términos que contienen dos funciones senos las cuales dependen del sentido de giro de los ángulos de rotación y describen el grado de dependencia que existe entre las dos rotaciones; son términos de acoplamiento que permiten prever un posible engranaje entre los dos rotores. Los términos que contienen dos funciones coseno; describen las interacciones que tienen lugar entre ambos rotores; no dependen del sentido de giro de los ángulos de rotación. Los dos términos cruzados,  $\sen \theta_1 \cos \theta_2$ ,  $\cos \theta_1 \sen \theta_2$  vienen determinados en función de la simetría molecular; para la molécula de acetona estos términos se hacen nulos.

Por último, existe un término independiente cuya utilidad es ajustar el cero de la energía, así como existen igualmente términos con una sola función coseno que no dependen del sentido de giro y que describen el potencial medio de un rotor que está sometido a las interacciones del otro.

En el caso de una sola variable, la función (91) puede escribirse como

$$V(\theta) = \frac{V_n}{2} (1 - \cos n \theta) + \frac{V_{2n}}{2} (1 - \cos 2n \theta) + \dots \quad (97)$$

donde  $V_n$  es la altura de la barrera. El primer término de este desarrollo es por regla general el más significativo.

### 3. Barreras atractiva y repulsiva.

La energía electrónica puede expresarse en función de los cuatro términos siguientes:

$$E_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (98)$$

siendo  $T_e$  la energía cinética de los electrones;  $V_{ee}$ , el potencial respecto a las repulsiones interelectrónicas;  $V_{nn}$ , el potencial debido a las repulsiones internucleares; y,  $V_{en}$ , la contribución correspondiente a las atracciones entre electrones y núcleos.

Los tres primeros términos del desarrollo anterior aportan a la energía electrónica una contribución positiva. Su suma tiene la significación de un término repulsivo en tanto que el cuarto término, negativo, es un término atractivo.

La diferenciación que se hace en términos repulsivo y atrac

tivo está referida al tipo de contribución respecto a la función de energía potencial que describe cada una de las conformaciones nucleares.

En el problema del origen de la barrera sería en principio interesante estudiar cómo varían individualmente cada uno de los términos de la expresión (98) durante la rotación interna. El inconveniente se encuentra en que estos términos son afectados por las variaciones que puedan introducirse en la función de ondas. Estas variaciones dependerán de los conjuntos de base utilizados así como de las alteraciones que se introduzcan en la geometría molecular. En determinadas moléculas como el etano pueden encontrarse cálculos donde las contribuciones a la barrera a partir de los citados términos, considerados aisladamente, tienen signos opuestos, si bien los valores obtenidos para la energía total y para la barrera son muy parecidos. Para obviar estas dificultades se recurre a dividir la energía total en dos componentes [43,44]. Una forma posible de separación consiste en tomar por una parte el término  $V_{en}$  como término atractivo [54,59,66]

$$V_a = V_{en}$$

y, por otra parte, un término repulsivo dado por

$$V_r = V_{ee} + V_{nn} + T_e$$

Sin embargo, en la práctica del cálculo no resulta posible en general separar el término  $V_{en}$  de la energía cinética  $T_e$ , por lo que el término atractivo se calcula como la suma de estos dos.

Las componentes  $V_a$  y  $V_r$ , al igual que la barrera, son invariantes en general a los dos factores que hemos apuntado anteriormente de geometría y naturaleza del conjunto de base.

Se dice que la barrera es repulsiva cuando predomina la

variación del término repulsivo ( $\Delta V_r$ ) sobre la variación del término atractivo ( $\Delta V_a$ ).

En las moléculas diatómicas la curva de energía potencial se halla mediante la ecuación (98) para diferentes valores de la longitud del enlace. Sin embargo, en moléculas más complicadas como el etano, se determina la energía electrónica para configuraciones extremas. La energía obtenida en estas configuraciones se minimiza respecto a los parámetros geométricos como los enlaces y ángulos de enlace. De esta minimización se obtiene la barrera.

En el caso de que la molécula sea más complicada no resulta fácil calcular la energía electrónica respecto a todas las variables del problema y es frecuente, por ello, considerar como único parámetro el ángulo de torsión respecto al enlace alrededor del cual se produce la rotación.

### C. METODO PAM. DESCRIPCION.

La rotación interna impedida produce la correspondiente periodicidad en la función potencial total. Para el adecuado conocimiento de la barrera, es necesario separar la rotación interna del restante movimiento rotacional de la molécula. La forma de realizar esta separación depende de la simetría de la molécula así como de la simetría de los rotores. Si la molécula tiene más de un rotor el problema se hace aún más complicado debido a la interacción entre los rotores. En el caso de una molécula con dos rotores, si estos no son equivalentes, pueden tratarse sus movimientos como independientes. Por el contrario, como sucede con la acetona, los dos rotores son equivalentes, y en este caso es necesario conocer el grado de interacción entre ellos. Desde el punto de vista del método que vamos a describir, esta interacción se trata como una perturbación.

La separación de las rotaciones externa e interna se plantea realizando una elección conveniente en el sistema de coordenadas que se utiliza para plantear el hamiltoniano. De aquí que existan dos métodos: el método PAM<sup>[67,68]</sup> (método de los ejes principales) y el método IAM<sup>[69]</sup> (método del eje interno). El que hayamos elegido el primero se debe a que su planteamiento es más simple, existiendo además, tablas que permiten en este método realizar estimaciones de la barrera más fácilmente.

Como punto de partida es interesante establecer un modelo molecular que, para el caso de la rotación interna, consiste en dos cuerpos rígidos unidos entre sí. Uno de estos cuerpos es un rotor simétrico. El otro es por conveniencia una estructura fija. La rotación interna se centra sobre el primero.

El método PAM utiliza como ejes de la molécula los tres ejes principales de inercia, haciendo que el eje de rotación del rotor coincida con el eje de rotación interna.

A partir del modelo indicado vamos a distinguir diferentes apartados:

#### Caso de un solo rotor:

El origen de coordenadas se encuentra en el centro de masas de la molécula.

Considerado el sistema molecular completo<sup>[66]</sup>, la energía cinética se escribe en forma matricial como

$$T = \frac{1}{2} ( \omega^+ I \omega ) \quad (99)$$

siendo I el tensor de inercia y  $\omega$  el vector velocidad angular de toda la estructura.

El tensor de inercia de un sistema cuyo origen se encuen

tra en el centro de masas es de la forma

$$I = \begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} \end{vmatrix} \quad (100)$$

siendo

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (101)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_i m_i x_i y_i$$

La diagonalización del tensor (100) nos permite conocer los momentos principales de inercia cuyos valores llamamos  $I_a$ ,  $I_b$  e  $I_c$ .

La energía cinética de (99) se expresa en función de los momentos principales como

$$T = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) + \frac{1}{2} I_\varnothing \dot{\varnothing}^2 + I_\varnothing \lambda_a \omega_a^2 \dot{\varnothing} + I_\varnothing \lambda_b \omega_b^2 \dot{\varnothing} + I_\varnothing \lambda_c \omega_c^2 \dot{\varnothing} \quad (102)$$

$\omega_a$ ,  $\omega_b$ , y  $\omega_c$  son las correspondientes velocidades angulares alrededor de los ejes principales.  $\dot{\varnothing}$  es la velocidad angular del rotor respecto a la molécula completa.  $I_\varnothing$  es el momento de inercia del rotor.  $\lambda_a$ ,  $\lambda_b$  y  $\lambda_c$  son los cosenos directores entre el eje de la rotación interna y los ejes principales de inercia.

El primer término de la ecuación anterior representa la energía cinética externa de todo el sistema molecular. El segundo término se refiere a la energía de rotación interna. Los restantes representan la mezcla existente entre ambos movimientos de rotación.

La energía cinética puede expresarse en función de los operadores momento correspondientes si tenemos en cuenta que

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial \omega_i} = I_i \omega_i + \lambda_i I_\theta \dot{\theta} \quad (103)$$

y

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = I_\theta \dot{\theta} + I_\theta \sum_i \lambda_i \omega_i \quad (104)$$

De ambas expresiones se observa que tanto  $P_i$  como  $p$  tienen contribuciones del movimiento interno y externo. Haciendo uso de un momento relativo,  $(p - \mathcal{P})$ , podemos encontrar una relación entre  $P_i$  y  $p$ . Es decir, si hacemos

$$\mathcal{P} = \sum_i \frac{\lambda_i I_\theta}{I_i} P_i \quad (105)$$

sustituyendo  $P_i$  por su valor dado en (103) obtenemos, a partir de (104) y (105), que

$$p - \mathcal{P} = I_\theta \dot{\theta} \left[ 1 - \sum_i \frac{\lambda_i I_\theta}{I_i} \right] \quad (106)$$

Esto permite escribir que

$$2T = \sum_i \frac{P_i^2}{I_i} = r I_\theta \dot{\theta}^2 \quad (107)$$

siendo

$$r = 1 - \sum_i \frac{\lambda_i^2 I_\emptyset}{I_i} \quad (108)$$

Más convenientemente,

$$2 T = \sum_i \frac{P_i^2}{I_i} + \frac{(p - \mathcal{P})^2}{r I_\emptyset} \quad (109)$$

Esta relación nos permite expresar el hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{I_i} + \frac{1}{2} \frac{(p - \mathcal{P})^2}{r I_\emptyset} + V(\emptyset) \quad (110)$$

o bien

$$\hat{H} = \hat{H}_R + F (p - \mathcal{P})^2 + V(\emptyset) \quad (111)$$

que, reagrupado en suma de términos más adecuados, nos proporciona la siguiente igualdad:

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_T + \hat{H}_{TR} \quad (112)$$

siendo

$$\hat{H}_R = \sum_i \frac{P_i^2}{I_i} + F \mathcal{P}^2 \quad (112-a)$$

$$\hat{H}_T = F p^2 + V(\emptyset) \quad (112-b)$$

$$\hat{H}_{TR} = - 2 F \mathcal{P} p \quad (112-c)$$



F es la constante de rotación reducida para la rotación interna,

$$F = \frac{h^2}{8 \pi^2 r I \vartheta} ;$$

$H_R$  es el término de rotación externa,  $H_T$ , es el de rotación interna.  $H_{TR}$  es un término de acoplamiento.

Prescindiendo del acoplamiento, el hamiltoniano de (112) nos permite tratar por separado los movimientos de rotación interna y externa.

Por otra parte, desarrollando el término de acoplamiento (112-c), se observa que éste se hace despreciable cuando el momento de rotación es mucho menor que los momentos principales de la molécula.

Por último, el hamiltoniano de rotación interna queda como

$$\hat{H}_T = -F \cdot \frac{d^2}{d\vartheta^2} + V(\vartheta) \quad (113)$$

después de expresar p como operador cuántico.

#### Caso de dos rotores.

Como ya indicamos en (96), la función potencial se desarrolla en términos de los dos ángulos de rotación.

Por otra parte, el hamiltoniano de la doble rotación impedida será, de acuerdo con (113), de la forma siguiente:

$$-F_1 \frac{d^2}{d\vartheta_1^2} - F_2 \frac{d^2}{d\vartheta_2^2} + V(\vartheta_1, \vartheta_2) \quad (114)$$

El potencial de esta expresión depende de la doble rotación lo que nos obliga a realizar determinadas transformaciones que permitan reducir este problema a otro de carácter monodimensional. El planteamiento a llevar a cabo depende de que la superficie de energía potencial sea relativamente plana o de relieve acusado.

#### Primer caso.

En el primer caso, puede recurrirse a la barrera media propuesta por los doctores Smeyers y H. Laguna <sup>[54]</sup>.

El operador de (114) puede transformarse escribiendo que

$$\hat{H}(\theta_1, \theta_2) = \hat{H}(\theta_1) + \hat{H}(\theta_2) + V'(\theta_1, \theta_2) \quad (115)$$

agrupando en  $V'(\theta_1, \theta_2)$  los términos de interacción y acoplamiento.

Calculada la energía media para el hamiltoniano anterior, se deduce fácilmente que la energía de un solo rotor vale

$$E_1 = \langle \Phi | H(\theta_1) | \Phi \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi | V'(\theta_1, \theta_2) | \Phi \rangle \quad (116)$$

donde  $\Phi$  son las soluciones de la ecuación de Schrödinger para la doble rotación impedida.

Si las interacciones entre rotores son pequeñas, la función  $\Phi$  puede expresarse como un producto de dos funciones normalizadas pertenecientes a una ecuación monodimensional, lo que permite escribir que

$$E_1 = \langle \Phi_1 | H(\theta_1) | \Phi_1 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_1 | \Phi_2 | V'(\theta_1, \theta_2) | \Phi_1 | \Phi_2 \rangle \quad (117)$$

De aquí se deduce la función "potencial media" de un rotor:

$$\bar{V}(\vartheta_1) = V(\vartheta_1) + \frac{1}{2} \langle \Phi_2 V(\vartheta_1 \vartheta_2) \Phi_2 \rangle \quad (118)$$

En la suposición de una superficie casi plana,  $\Phi_2$  representa una solución del rotor libre.

El término constante del desarrollo de (96) ha de repartirse por igual entre las funciones potenciales medias de los dos rotores. Teniendo esto en mente y después de integrar la expresión general del potencial medio, se obtiene que

$$\bar{V}(\vartheta_1) = \frac{1}{2} a_{00} + \sum_{i=1} a_{i0} \cos i n \vartheta \quad (119)$$

Dependiendo de que la barrera sea de orden par o impar se obtienen diferentes conclusiones en el desarrollo general dado por la igualdad anterior. Utilizando en la ecuación del doble rotor impedido los potenciales medios así obtenidos, se consigue separar la citada ecuación en otras dos monodimensionales.

#### Segundo caso.

Si la barrera tiene un relieve acusado, no es válida la aproximación anterior. En este caso, cada camino sobre la superficie corresponde a un potencial diferente; potencial que es función de una variable.

### D. DETERMINACION DE LA FUNCION POTENCIAL DE LA ACETONA

#### 1. Forma funcional.

En el caso de la molécula de acetona la función (96) ha de ser invariante respecto a las operaciones del grupo  $G_{36}$ . Por ello se verifi-

can las siguientes igualdades:

$$\hat{e}_3 \hat{e}_3' V(\theta_1, \theta_2) = V(\theta_1 + 120^\circ, \theta_2 + 120^\circ)$$

$$\hat{w}V(\theta_1, \theta_2) = V(\theta_2, \theta_1)$$

y por último

$$\hat{v}V(\theta_1, \theta_2) = V(-\theta_1, -\theta_2)$$

Estas condiciones se cumplen siempre que

$$A_{KL}^{CC} = 0 \quad y \quad A_{KL}^{SS} = 0 \quad \text{para } K \neq 3 \quad L \neq 3$$

igualmente

$$\left. \begin{aligned} A_{KL}^{CC} &= A_{LK}^{CC} \quad y \quad A_{KL}^{SS} = A_{LK}^{SS} \\ A_{KL}^{CS} &= A_{KL}^{SC} = 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{para todo } K \text{ y } L$$

Con todas estas restricciones la función potencial toma la forma simplificada siguiente:

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2) &= \sum_K^N \sum_L^N \left[ A_{KL}^{CC} (\cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2) \right] \\ &+ \sum_K^N \sum_L^N \left[ A_{KL}^{SS} (\sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2) \right] \end{aligned} \quad (120)$$

El primer término de este desarrollo se realiza para  $K \geq L = 0$ . El segundo para  $K \geq L = 1$ .

La igualdad anterior lleva implícito el hecho de no considerar ningún efecto de relajación en la estructura molecular durante la rotación. Se la denomina forma funcional como resultado de haber adaptado la función potencial más general a la simetría de la molécula.

La función de energía potencial se determina con suficiente exactitud teniendo en cuenta los diferentes movimientos de los dos rotors; es decir, dobles rotaciones en las que ambos rotores se acoplan moviéndose en direcciones opuestas o en la misma dirección. Con este fin se estima un número adecuado de términos en el desarrollo de (120). Al menos es conveniente tomar siete de ellos, si bien puede hacerse una selección evitando en particular las dependencias lineales.

Sabemos <sup>[54]</sup> que los términos en coseno describen el efecto de repulsión entre los dos rotors, mientras que los términos en seno, que dependen de la dirección de los ángulos de rotación, describen los efectos de engranaje. Además, debido a que las funciones seno toman el valor cero en el límite, cuando  $K\theta_1$  ó  $L\theta_2$  valen cero o  $\pi$ , es fácil observar que el desarrollo en senos necesita un término menos que el desarrollo en cosenos.

Por tanto, un desarrollo mínimo para la función (120) es aquel en que  $K = L = 2$  respecto a los cosenos, y  $K = L = 1$  para los senos. El resultado es el siguiente:

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2) = & A_{00}^{CC} + A_{10}^{CC} (\cos 3\theta_1 + \cos 3\theta_2) + \\ & + A_{11}^{CC} (\cos 3\theta_1 \cos 3\theta_2) + A_{20}^{CC} (\cos 6\theta_1 + \cos 6\theta_2) + \\ & + A_{21}^{CC} (\cos 3\theta_1 \cos 6\theta_2 + \cos 6\theta_1 \cos 3\theta_2) + \end{aligned}$$

$$+ A_{22}^{CC} (\cos 6\theta_1 \cos 6\theta_2) + A_{11}^{SS} (\sin 3\theta_1 \sin 3\theta_2). \quad (121)$$

Debido a que no existen rupturas de enlace en el planteamiento que se ha hecho de la función potencial, es de esperar que la aproximación dentro del formalismo de Hartree-Fock sea suficiente al menos como primer paso en la determinación numérica de la superficie. En una etapa posterior siempre es posible añadir la correlación electrónica.

## 2. Elección de coordenadas.

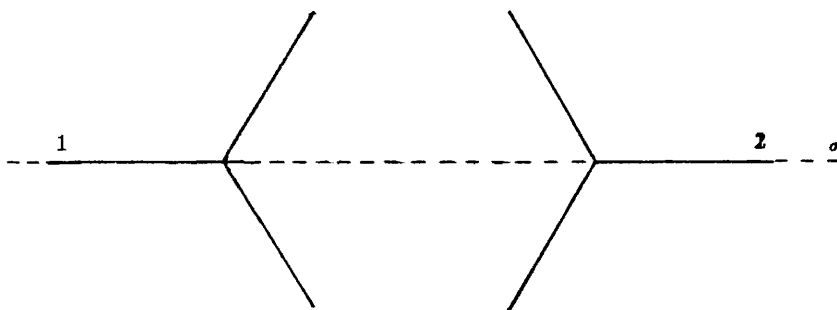
Las coordenadas nucleares utilizadas para la acetona son las correspondientes a la geometría standard, es decir, para los enlaces

$$\begin{aligned} \text{C} - \text{C} &= 1.54 \text{ \AA} \\ \text{C} = \text{O} &= 1.23 \text{ \AA} \\ \text{C} - \text{H} &= 1.09 \text{ \AA} \end{aligned}$$

y para los ángulos

$$\begin{aligned} \hat{\text{C}}\text{C}\text{C} &= 120^\circ \\ \hat{\text{C}}\text{C}\text{H} &= 109'47'' \\ \hat{\text{H}}\text{C}\text{H} &= 109'47'' \end{aligned}$$

Se ha tomado como origen de rotaciones la conformación preferida, representada por el siguiente gráfico



Dos átomos de hidrógeno están situados sobre el plano molecular  $\sigma$ , perpendicular al papel, y hacia afuera, sobre las posiciones 1 y 2 del dibujo.

#### E. SELECCION DE PROCEDIMIENTOS DE CALCULO.

La determinación de la función potencial torsional se puede realizar hallando la energía electrónica. Esta energía se obtiene en función de los parámetros nucleares y es necesario obtener su valor para cada una de las configuraciones moleculares. Una vez determinado su valor para cada punto, se ajustan los puntos obtenidos a la forma funcional (120). El conocimiento previo de la simetría de la molécula permite reducir el número de puntos necesarios para realizar el ajuste.

Para la acetona, se han realizado cálculos desde  $-60^\circ$  hasta  $+60^\circ$ , de  $15^\circ$  en  $15^\circ$ , omitiendo aquellas conformaciones cuya energía podía preverse. En total han sido 21 configuraciones diferentes; 15 para valores positivos de  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , y 6 para valores de  $\theta_1$  y  $\theta_2$  con signos opuestos. Los resultados obtenidos tras el ajuste están en concordancia aceptable con los datos experimentales.

##### 1. Cálculo CNDO/2.

Es el método que nos ha llevado a obtener los resultados más razonables, si bien estos resultados solo son cualitativos.

Los valores obtenidos para la energía se ajustan a la ecuación (120) para valores de K y L hasta 4, mediante un ajuste por mínimos cuadrados. El resultado obtenido es el siguiente:

$$V(\theta_1, \theta_2) = 0.54248 - 0.32478 (\cos 3\theta_1 + \cos 3\theta_2) + \\ + 0.11820 \cos 3\theta_1 \cos 3\theta_2 -$$

$$\begin{aligned}
 & -0.11869 \sin 3\theta_1 \sin 3\theta_2 - 0.00401 (\cos 6\theta_1 + \cos 6\theta_2) \\
 & - 0.00177 (\cos 6\theta_2 \cos 3\theta_2 + \cos 3\theta_1 \cos 6\theta_2) + \\
 & + 0.00038 \cos 6\theta_1 \cos 6\theta_2 \\
 & - 0.00172 (\sin 6\theta_1 \sin 3\theta_2 + \sin 3\theta_1 \sin 6\theta_2) \\
 & - 0.00036 \sin 6\theta_1 \sin 6\theta_2 + \dots
 \end{aligned}$$

La convergencia que se observa es muy buena. En la figura 1 se representa la superficie de energía potencial para este método. La conformación preferida se encuentra para  $\theta_1 = \theta_2 = 0$ . Observamos, igualmente, que la superficie es simétrica con respecto a las diagonales. Por otra parte, la excentricidad del carácter elipsoidal del potencial refleja en cierto modo el acoplamiento entre los dos rotores.

Al objeto de comparar los resultados con la experiencia, se calcula la altura de la barrera media, lo que se lleva a cabo con la aproximación siguiente:

$$\bar{V}(\theta_2) = \int \vartheta(\theta_1) |V(\theta_1, \theta_2)| \vartheta(\theta_1) d\theta_1$$

donde  $\vartheta(\theta_1)$  son habitualmente, como ya hemos apuntado al tratar de esta aproximación, soluciones de las ecuaciones del rotor libre. Se obtiene, de esta forma, una función de energía potencial monodimensional,

$$\bar{V}(\theta_2) = A_{00}^{CC} + A_{10}^{CC} \cos 3\theta_2 + A_{20}^{CC} \cos 6\theta_2 + \dots$$

Se observa en esta expresión que no aparecen términos en seno, que son los responsables del efecto de engranaje entre los dos rotores. En estas



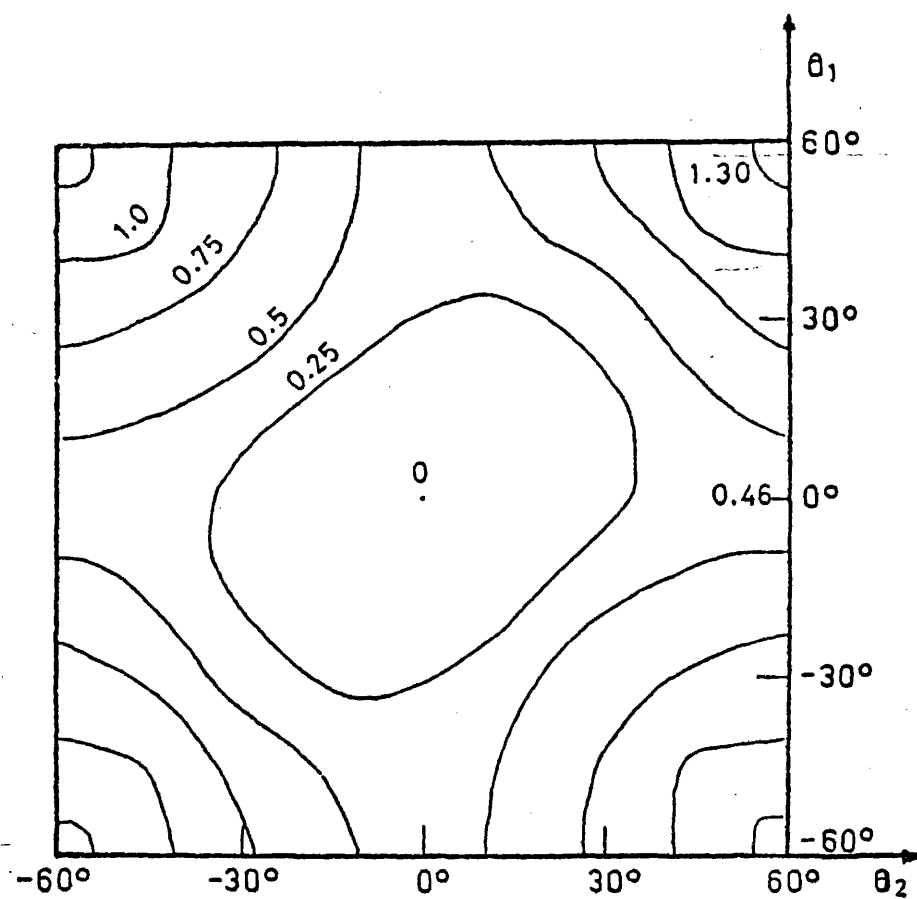


Fig. 1. Mapa de energía potencial, en kc/mol, según el método CNDO/2 para la molécula de acetona.

condiciones, la altura de la barrera media viene dada por

$$\bar{V}_3 = A_{00}^{CC} + A_{10}^{CC}$$

En el análisis espectroscópico, sin embargo, la altura de la barrera se identifica frecuentemente con la mitad de la diferencia entre los valores máximo y mínimo de la superficie de energía potencial, sin tener en cuenta el término residual. En este caso

$$\bar{V}_3 = \left| 2 A_{10} + 2 A_{21} + \dots \right| \quad (122)$$

si bien debido a la rapidez con que se produce la convergencia en este desarrollo, la barrera media se identifica habitualmente con el primer término del mismo:

$$\bar{V}_3 = \left| 2 A_{10} \right| \quad (123)$$

Como consecuencia de las dos igualdades anteriores, las alturas de las barreras medias para la acetona son respectivamente 867 y 653 cal/mol. Los valores experimentales son 788 y 824 cal/mol, el primero medido por microondas y el segundo por espectroscopía infrarroja [60,61].

La energía potencial obtenida por el método CNDO/2 da lugar a una distribución de niveles de energía que reproduce las principales características del espectro infrarrojo de la acetona. En efecto, utilizando el citado método se reproduce una transición localizada a  $155 \text{ cm}^{-1}$  [58] que, por otra parte, se observa a  $109 \text{ cm}^{-1}$ . Este resultado no es, sin embargo, determinativo debido a la incertidumbre que se produce en la asignación de las líneas del espectro.

## 2. Cálculos ab-initio.

Debido a que el método CNDO/2 solo aporta resultados cualitativos, se han empleado determinados cálculos de tipo ab-initio. Se ha empleado, en primer lugar el programa Gaussian 70, de Pople y colaboradores [24,55]. Este programa utiliza las bases STO - 3 G, 4 - 31 G y 6 - 31 G, si bien nosotros hemos realizado para la acetona únicamente el cálculo correspondiente a las dos primeras.

Los valores de la energía electrónica han sido, igualmente a como se ha explicado en el apartado anterior, ajustados a la forma funcional del potencial de (120) para valores de K y L hasta 4. La convergencia observada es buena. Las funciones de potencial obtenidas en kc/mol han sido las siguientes:

### STO - 3 G

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2) = & 1.12657 - 0.6164 (\cos 3\theta_1 + \cos 3\theta_2) \\ & + 0.11439 (\cos 3\theta_1 \cos 3\theta_2) - 0.00117 (\cos 6\theta_1 + \cos 6\theta_2) \\ & - 0.00284 (\cos 3\theta_1 \cos 6\theta_2 + \cos 6\theta_1 \cos 3\theta_2) \\ & + 0.00077 (\cos 6\theta_1 \cos 6\theta_2) - 0.11099 (\sin 3\theta_1 \sin 3\theta_2). \end{aligned}$$

### 4 - 31 G

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2) = & 0.87370 - 0.50777 (\cos 3\theta_1 + \cos 3\theta_2) \\ & + 0.15508 (\cos 3\theta_1 \cos 3\theta_2) - 0.00652 (\cos 6\theta_1 + \cos 6\theta_2) \\ & - 0.00281 (\cos 3\theta_1 \cos 6\theta_2 + \cos 6\theta_1 \cos 3\theta_2) \\ & + 0.00818 (\cos 6\theta_1 \cos 6\theta_2) - 0.15061 (\sin 3\theta_1 \sin 3\theta_2) \end{aligned}$$

En las figuras 2 y 3 se representan las superficies obtenidas. Para la base STO-3G aparece una mayor simetría respecto al método CNDO/2. Por el contrario, la base 4 - 31 G muestra mayor parecido respecto al mismo método.

Las barreras medias alcanzan valores de 1.233 y 1.015 cal/mol para los métodos STO - 3 G y 4 - 31 G respectivamente. Estos valores son demasiado altos.

Se han calculado los niveles de energía rotacional para la base 4 - 31 G . . La distribución que se obtiene aparece más distendida en comparación con el método CNDO/2. Se ha detectado la transición a  $171\text{ cm}^{-1}$ . Comparando este valor con los  $115\text{ cm}^{-1}$  obtenidos mediante el CNDO/2, y comparando así mismo con los  $109\text{ cm}^{-1}$  conocidos experimentalmente, se deduce que ahora la concordancia con éste es peor.

De una forma general y a la vista de los resultados obtenidos, los cálculos ab-initio proporcionan unas funciones de potencial menos satisfactorias para la doble rotación de la acetona que la obtenida semiempíricamente. Esta diferencia de bondad en los resultados puede ser explicada si se tiene en cuenta que,

- a. - no se han utilizado orbitales de polarización en los conjuntos de base empleados.
- b. - no se han tenido en cuenta, en los procedimientos utilizados, los efectos de correlación electrónica.
- c. - no se han considerado los efectos de relajación durante el proceso de rotación.

En la Tabla II se reseñan los resultados de las barreras medias obtenidas con los métodos CNDO/2 y ab-initio ( 4 - 31 G y STO - 3 G) junto con los valores experimentales.

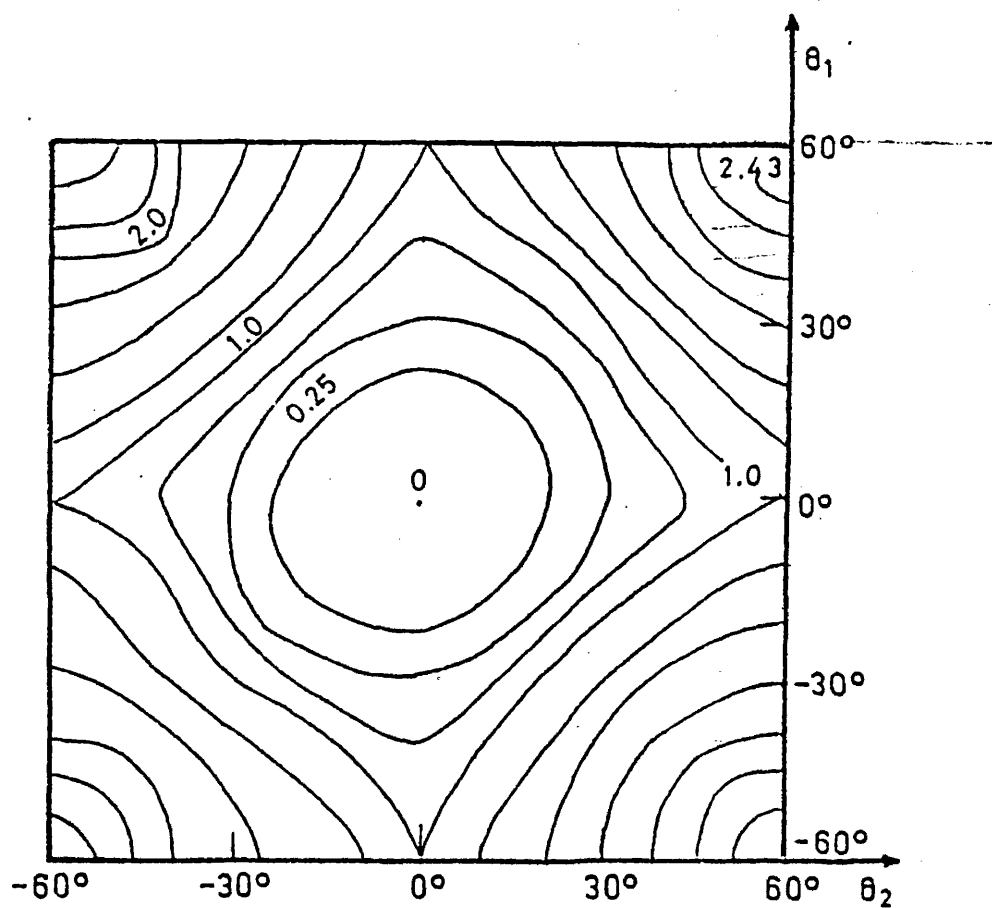


Fig. 2. Mapa de energía potencial, en kc/mol, según gaussian 70. Base STO-3 G. Molécula de acetona.

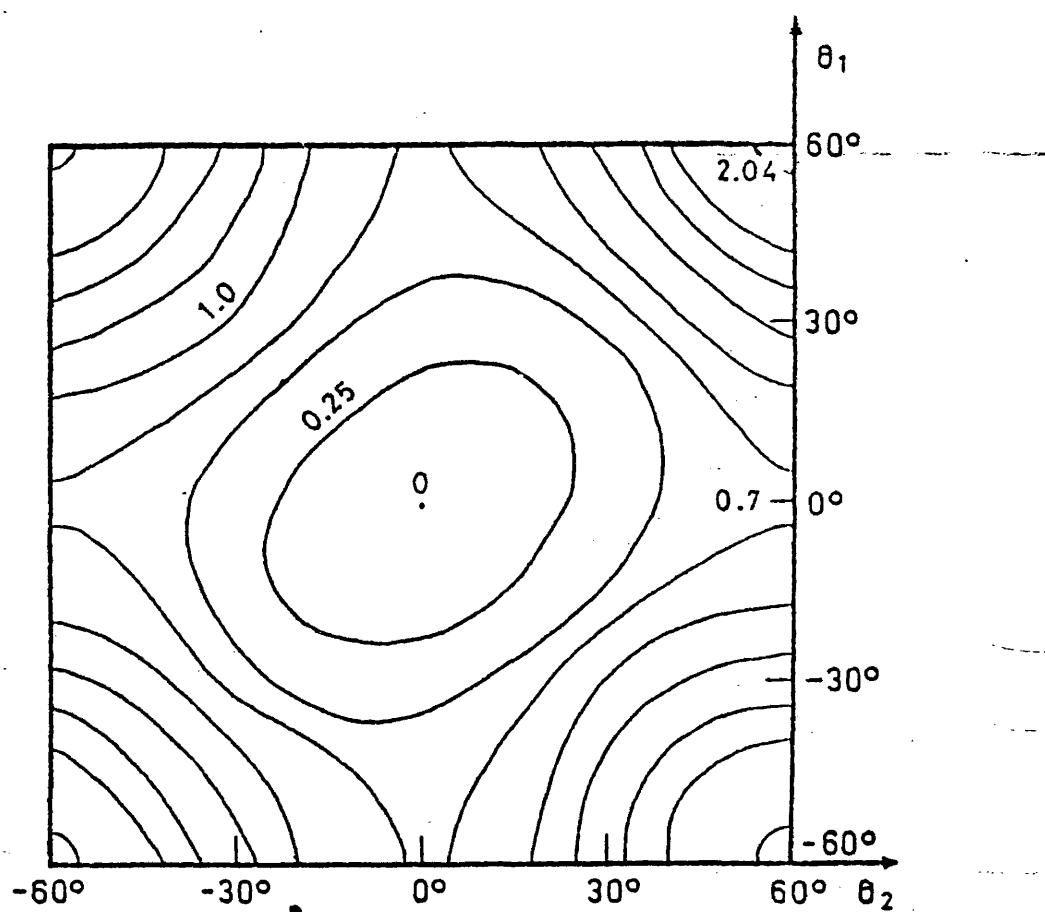


Fig. 3. Mapa de energía potencial, en kc/mol, según gaussian 70. Base 4-31 G. Molécula de acetona.

TABLA II

Barrera media (cal/mol)	nº de términos usados	procedimiento	energía total en (u. a.)
650	21	CNDO/2	-
1233	21	STO - 3 G	-189.53449
1015	21	4 - 31 G	-191.67453
778	exp.	microondas	-
830	exp.	infrarrojo	-

#### F. LIMITACIONES.

##### 1. Efectos de polarización.

La utilización de orbitales de polarización en el cálculo Hartree-Fock Restrungido introduce una mejora en la altura de la barrera media. Sin embargo esta mejora no es suficiente a efectos de reproducir los datos experimentales. Por otra parte, la introducción de tres orbitales p sobre cada átomo de hidrógeno, y de cinco orbitales d sobre cada uno de los átomos más pesados, aumenta considerablemente el tamaño de la base (90 orbitales), de tal forma que se exceden las posibilidades (80 orbitales) del programa gaussian 76 que se utiliza para este estudio. Este inconveniente se puede obviar utilizando gaussianas flotantes localizadas en posiciones estratégicas de la molécula.<sup>[56]</sup> Actualmente se están llevando a cabo por el Dr. Smeyers cálculos utilizando este tipo de base. En una primera etapa se han realizado cálculos utilizando un conjunto de orbitales s, s'p<sup>3</sup> centrados entre los dos metilos. Posteriormente, en una segunda etapa, se ha utilizado un conjunto de orbitales de enlace con el fin de introducir los efec

tos de polarización sobre los enlaces C-H. Finalmente, se ha estudiado el efecto de introducir unos orbitales de enlace sobre los enlaces correspondientes a los pares C-C y C-O. La primera y tercera etapa han permitido obtener hasta siete términos significativos en el desarrollo de la energía potencial. La segunda etapa ha permitido tan solo la obtención de tres.

## 2. Correlación electrónica.

Ya que la conformación preferida en la acetona es la doblemente estrellada en la que los efectos estéricos son mínimos, puede afirmarse que el potencial para la doble rotación es de naturaleza repulsiva. Ya que el método Hartree-Fock restringido sobreestima la repulsión electrónica, hay que esperar que la consideración del efecto de correlación reduzca significativamente la altura de la barrera.

Al objeto de verificar esta afirmación se han realizado en este laboratorio estudios de interacción de configuraciones mediante el formalismo de Moller-Plesset. Se ha tropezado con el inconveniente de que aparecen numerosos orbitales virtuales y ocupados con un valor para la energía muy parecido; de forma que la matriz de interacción de configuraciones que resulta es excesivamente grande.

## 3. Efectos de relajación.

Aunque nosotros no hemos tenido en cuenta el efecto de relajación, su importancia es evidente. La interacción entre la doble rotación de los grupos metilo y los modos de vibración en el plano CCC (bending) puede ser significativa. Así, Günthard y colaboradores señalan la importancia de esta interacción en el caso del dimetil éter. En efecto, existe una fuerte interacción estérica entre los átomos de hidrógeno en la conformación doblemente eclipsada que produce cierto grado de apertura del grupo C-O-C y, en consecuencia, una reducción en la altura de la barrera.



- 100 -

En el caso de la acetona hay que esperar un efecto semejante. De aquí la necesidad de considerar la variación del ángulo de enlace en el sis tema C-C-C.

101

#### CAPITULO IV

## CAPITULO IV

### RESOLUCION DE LA ECUACION DE SCHRODINGER PARA LA ROTACION INTERNA.

#### A. MOLECULAS DE UN SOLO ROTOR.

El hamiltoniano de (112) puede escribirse de forma simplificada, si se desprecian los acoplamientos con la rotación externa, como sigue [62,63]

$$\hat{H} = -\frac{d}{d\theta} B(\theta) \frac{d}{d\theta} + V(\theta) + f(\theta) \quad (124)$$

donde  $B(\theta)$  está relacionado con el momento de inercia de la forma

$$B(\theta) = \frac{\hbar^2}{2 I(\theta)}$$

Como sabemos,  $V(\theta)$  es el potencial dentro del cual se mueve el rotor.  $f(\theta)$  es una corrección introducida para tener en cuenta la no conmutación de ciertos términos en el operador de energía cinética.

La resolución de la ecuación de ondas correspondiente al hamiltoniano anterior se lleva a cabo desarrollando  $\Psi$  en la base de las soluciones del rotor plano libre, es decir

$$\Psi = C_0^0 + \sum_k \left[ C_k^+ \exp(ik\theta) + C_k^- \exp(-ik\theta) \right] \quad (125)$$

En este desarrollo,  $C_k$  se determina variacionalmente, pudiendo ser núme-

ros complejos.

En la práctica es habitual recurrir a las propiedades de simetría del operador (124) con el fin de simplificar la determinación de  $\psi$ .

### 1. Rotor simétrico.

En el caso particular de un rotor simétrico, la dependencia angular del momento de inercia desaparece de forma que el parámetro  $B(\theta)$  pasa a convertirse en una constante:

$$B_0 = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I_r} \quad (126)$$

donde  $I_r$  es el correspondiente momento reducido:

$$I_r = I_0 \left[ 1 - I_0 \sum_i \frac{\lambda_i^2}{I_i} \right] \quad (127)$$

En esta expresión,  $I_i$  son los momentos principales de inercia de la molécula;  $I_0$ , es el momento de inercia del rotor; y  $\lambda_i$ , los cosenos directores de los momentos principales de inercia con respecto al eje de rotación.

En estas condiciones, la ecuación del rotor impedido simétrico correspondiente a la rotación interna, toma la forma

$$\left[ -B_0 \frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \right] \psi_i = \mathcal{E}_i \psi_i \quad (128)$$

Realizando sobre esta ecuación las transformaciones correspondientes, para una función potencial de un solo término, se llega a la expresión

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left[ \frac{(2E - V)}{n^2 B_0} + \frac{V}{n^2 B_0} \cos^2 x \right] \psi = 0 \quad (129)$$

Esta es la llamada ecuación de Mathieu. La utilidad de esta ecuación está en poder disponer de tablas para su resolución, según los diferentes valores para las constantes  $\frac{2E - V}{n^2 B_0}$  y  $\frac{V}{n^2 B}$  [70-72].

Cuando el potencial es muy pequeño, puede hacerse la aproximación de que tratamos con un rotor libre. En este caso, la ecuación (128) queda:

$$\frac{d^2 \psi(\vartheta)}{d\vartheta^2} + \frac{E}{B_0} \psi(\vartheta) = 0 \quad (130)$$

Siendo la solución de esta ecuación la del citado rotor libre,

$$\psi(\vartheta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i m \vartheta} \quad (131)$$

Cuando, por el contrario, el potencial es grande y la rotación es impedida se obtiene la ecuación

$$\frac{d^2 \psi(\vartheta)}{d\vartheta^2} + \frac{1}{B_0} \left( E - \frac{1}{2} \cdot \frac{n^2}{2} \cdot V_n \vartheta^2 \right) \psi(\vartheta) = 0 \quad (132)$$

que es, para el potencial correspondiente, la del oscilador armónico.

Los coeficientes de (125) se obtienen derivando el valor medio de la energía respecto a los mismos, e igualando la derivada a cero.

Una vez planteado el determinante secular, es más fácil calcular los elementos de matriz expresando la función propia del hamiltoniano de rotación interna en forma de desarrollo de senos y cosenos:

$$\psi_j = \sum_{k=0}^{\infty} A_{kj} \cos k \vartheta + B_{kj} \sin k \vartheta \quad (133)$$

donde  $\psi_k^+ = \cos k\vartheta$  y  $\psi_k^- = \sin k\vartheta$

De esta forma, un elemento de matriz toma la forma

$$\langle \psi_k H \psi_j \rangle = -\frac{B_0}{2} \langle \psi_k \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} \psi_j \rangle + \langle \psi_k V(\vartheta) \psi_j \rangle \quad (134)$$

Con esta separación en dos sumandos podemos tratar por un lado la energía cinética utilizando la integral del primer sumando, y por otro, la energía potencial con el segundo sumando.

### 1.1. Cálculo de integrales.

Las integrales que se obtienen en la resolución de la ecuación secular son principalmente de tres tipos:

$$\begin{aligned} &\langle \cos m\vartheta \quad \cos n\vartheta \quad \cos m'\vartheta \rangle \\ &\langle \cos m\vartheta \quad \cos n\vartheta \quad \sin m'\vartheta \rangle \\ &\langle \sin m\vartheta \quad \cos n\vartheta \quad \sin m'\vartheta \rangle \end{aligned}$$

donde  $m$ ,  $n$  y  $m'$  toman cualquier valor desde cero hasta infinito.

En la resolución de estas integrales hay que distinguir cuatro casos: [73,74]

1º) Que  $m = n = m' = 0$ . En consecuencia los resultados son los siguientes

$$\begin{aligned} &\langle \cos 0\vartheta \quad \cos 0\vartheta \quad \cos 0\vartheta \rangle = 2\pi \\ &\langle \cos 0\vartheta \quad \cos 0\vartheta \quad \sin 0\vartheta \rangle = 0 \\ &\langle \sin 0\vartheta \quad \cos 0\vartheta \quad \sin 0\vartheta \rangle = 0 \end{aligned} \quad (135-a)$$

2º) Que dos de los valores  $m$ ,  $n$  o  $m'$  sean nulos, en cuyo caso

$$\begin{aligned} \langle \cos 0 \vartheta \quad \cos 0 \vartheta \quad \cos m' \vartheta \rangle &= 0 \\ \langle \cos 0 \vartheta \quad \cos 0 \vartheta \quad \sin m' \vartheta \rangle &= 0 \\ \langle \sin 0 \vartheta \quad \cos 0 \vartheta \quad \sin m' \vartheta \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (135-b)$$

3º) Que uno cualquiera de los valores  $m$ ,  $n$  o  $m'$  sea cero, encontrándose entonces que

$$\begin{aligned} \langle \cos m \vartheta \quad \cos 0 \vartheta \quad \cos m' \vartheta \rangle &= \delta_{m, m'} \Pi \\ \langle \cos m \vartheta \quad \cos 0 \vartheta \quad \sin m' \vartheta \rangle &= 0 \\ \langle \sin m \vartheta \quad \cos 0 \vartheta \quad \sin m' \vartheta \rangle &= \delta_{m, m'} \Pi \end{aligned} \quad (135-c)$$

4º) Que ninguno de los valores,  $m$ ,  $n$  o  $m'$  sean nulos. En este caso el resultado es el siguiente:

$$\begin{aligned} \langle \cos m \vartheta \quad \cos n \vartheta \quad \cos m' \vartheta \rangle &= \frac{\Pi}{2} \cdot \delta_{m \pm m', n} \\ \langle \cos m \vartheta \quad \cos n \vartheta \quad \sin m' \vartheta \rangle &= 0 \\ \langle \sin m \vartheta \quad \cos n \vartheta \quad \sin m' \vartheta \rangle &= \begin{cases} -\frac{\Pi}{2} \cdot \delta_{m + m', n} \\ +\frac{\Pi}{2} \cdot \delta_{m - m', n} \end{cases} \end{aligned} \quad (135-d)$$

## 1. 2. Determinación de las soluciones.

Para clasificar mejor las soluciones de (128) se distinguen las combinaciones de cosenos como soluciones pares y las combinaciones de senos como soluciones impares, expresando por tanto que

$$\begin{aligned}\psi^g &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos k \vartheta \\ \psi^u &= \sum_{k=1}^{\infty} b_{k'} \sin k' \vartheta\end{aligned}\quad (136)$$

Segun los resultados de las integrales que anteriormente hemos expresado en (135), los elementos de matriz no diagonales en el determinante secular serán diferentes de cero siempre que  $k \pm k' = n$  siendo  $n$  la periodicidad de la barrera de potencial. Esto significa que se combinarán entre sí solo las funciones de base del tipo (136) cuyos índices verifiquen esta condición.

Esto permite distinguir tantos tipos de soluciones como pares de índices ( $k, k'$ ) puedan formarse dentro del rango de un semiperíodo. Las diferentes combinaciones con los índices pueden hacerse utilizando un número entero positivo,  $\sigma$ , menor o igual que  $n/2$ , ya que puede demostrarse que cuando  $\sigma$  es mayor que  $n/2$  no se obtienen soluciones diferentes. Con este único índice  $\sigma$  pueden expresarse las soluciones de la ecuación secular, quedando que

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma}^g &= \sum_I a_I^{\pm \sigma} \cos (I n \pm \sigma) \vartheta \\ \psi_{\sigma}^u &= \sum_I a_I^{\pm \sigma} \sin (I n \pm \sigma) \vartheta\end{aligned}\quad (137)$$

cumpliendo que  $k = I n \pm \sigma$  y  $k' = J n \mp \sigma$

El número  $\sigma$  es por tanto un auténtico número cuántico.



secundario de rotación con el que se hace posible clasificar las soluciones en diferentes tipos que no interactúan.

## 2. Rotor asimétrico.

En el caso del rotor asimétrico el momento de inercia depende del ángulo  $\theta$ . Igualmente, el parámetro B no se comporta como una constante si no que depende del ángulo de rotación según el desarrollo siguiente:

$$B = B_0 + B_1 \cos \theta + B_2 \sin^2 \theta + B_3 \sin^2 \theta \cos \theta + \dots \quad (138)$$

siendo los diferentes valores  $B_n$  funciones de los momentos de inercia. Este desarrollo converge muy rápidamente. Para moléculas de periodicidad dos, ya resulta pequeño el término  $B_2$ .

El parámetro B es una magnitud invariante respecto a las operaciones del grupo isométrico interno para cada molécula

## B. MOLECULAS CON DOS ROTORES.

Estas moléculas se clasifican en birrotores lineales, en birrotores planos y en birrotores "gauches". En el primer caso, los ejes de rotación de los rotores son coaxiales; en el segundo caso, los ejes de rotación están en el mismo plano; y por último, en el tercer caso, no se dan ninguna de las circunstancias de los dos anteriores. En el caso de los birrotores lineales existen, además una estructura fija al menos bidimensional.

Por otra parte, los dos rotores pueden ser equivalentes o no equivalentes, dependiendo de que sean o no intercambiables. La acetona es una molécula con dos rotores equivalentes y simétricos.

En principio, la ecuación de Schrödinger para la doble rotación impedida se escribe

$$\left[ \sum_i^2 \frac{\hbar^2}{2I_i} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + V(\theta_1, \theta_2) \right] \psi = E \psi \quad (139)$$

sin embargo, los términos de interacción y acoplamiento impiden, como ya sabemos, su resolución. De aquí la necesidad de recurrir a las aproximaciones sobre el potencial, ya estudiadas en el capítulo III, para transformar esta ecuación en otra monodimensional. Allí se explicó la aproximación más conveniente según que la superficie de energía potencial sea relativamente plana o de relieve acusado.

Adaptando el hamiltoniano al caso concreto de la acetona, como molécula con dos rotores equivalentes y simétricas podemos escribir, suponiendo los dos rotores impedidos, que

$$\hat{H} = -B \frac{\partial^2}{\partial \theta_1^2} - 2B' \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} - B \frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2} + V(\theta_1, \theta_2) \quad (140)$$

Para esta expresión se ha hecho uso de la energía cinética clásica de rotación [57].  $V(\theta_1, \theta_2)$  es, como sabemos, la función de energía potencial correspondiente a la rotación de los dos grupos metilo. B y B' son las constantes de rotación. Estas constantes están relacionadas con los momentos reducidos de inercia de los rotores por las siguientes expresiones:

$$B = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{I_1}{I_1^2 - \Lambda_{12}^2} \quad (141)$$

y

$$B' = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{\Lambda_{12}}{I_1^2 - \Lambda_{12}^2} \quad (142)$$

donde  $I_1$  es el momento reducido de inercia de uno de los rotores, siendo  $\Lambda_{12}$  el término de interacción entre ellos.

El momento reducido de inercia viene dado para cada rotor por la expresión (127), es decir,

$$I_1 = A_1 \left( 1 - \sum_{i=x,y,z} \frac{A_1 \lambda_{1i}^2}{I_{ii}} \right) \quad (143)$$

y el término de interacción por

$$\Lambda_{12} = \sum_{i=x,y,z} \frac{A_1 A_2 \lambda_{1i} \lambda_{2i}}{I_{ii}} \quad (144)$$

$A_j$  representa el valor del momento de inercia del rotor  $j$ .  $\lambda_{ji}$ , es el coseno director entre los ejes de rotación y el eje principal  $i$  de la molécula considerada en su estructura completa. Por último,  $I_{ii}$  es el momento principal de inercia alrededor del eje  $i$ .

Finalmente,  $V(\vartheta_1, \vartheta_2)$  queda ventajosamente simplificada según se explicó en el capítulo III. Basta sustituir en (140) la forma funcional (120).

La aplicación de las operaciones del grupo de Altmann de la acetona al hamiltoniano de (140), si bien permite reducir  $V(\vartheta_1, \vartheta_2)$  a su forma funcional, deja invariante al operador de energía cinética.

### C. OPERADOR PROYECCION.

#### 1. Definición.

La aplicación de una transformación de simetría a un vector  $p$  dado para obtener un nuevo vector  $p'$  se indica

$$p \xrightarrow{R} p'$$

o bien, utilizando la igualdad

$$\mathcal{R}_p = p'$$

donde  $\mathcal{R}$  es el operador de la operación de simetría de la transformación.

Si multiplicamos la igualdad anterior por el carácter de la matriz de la representación irreducible,  $\chi_R^\mu$ , para la especie de simetría  $\mu$  respecto a la operación  $R$ , y sumamos sobre todas las operaciones del grupo, obtenemos que

$$\sum_{\mu} \chi_R^\mu \mathcal{R}_p = \mathcal{P}_p^\mu \quad (145)$$

donde  $\mathcal{P}^\mu$  es un nuevo operador llamado "operador proyección" para la especie  $\mu$ .

Para cada especie de simetría del grupo existe un operador de este tipo.

Vamos a estudiar el efecto de aplicar el operador proyección  $\mathcal{P}^\mu$  sobre un vector de base de una representación irreducible.

Supongamos que la representación pertenece a la especie  $\nu$ . Esta especie tendrá los correspondientes vectores de base dentro del espacio de configuraciones. Si estos vectores de base son  $e_1''$ ,  $e_2''$  y  $e_3''$ , el efecto de la



operación de simetría  $R$  sobre ellos nos permite escribir que

$$\begin{bmatrix} \mathcal{R}_{e_1}^\nu & \mathcal{R}_{e_2}^\nu & \mathcal{R}_{e_3}^\nu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_1^\nu & e_2^\nu & e_3^\nu \end{bmatrix} \mathbb{R} \quad (146)$$

siendo  $\mathbb{R}$  la matriz de la representación irreducible asociada.

Según (146), para el vector de base  $e_1^\nu$  podemos escribir que

$$\mathcal{R}_{e_1}^\nu = R_{11}^\nu e_1^\nu + R_{21}^\nu e_2^\nu + R_{31}^\nu e_3^\nu \quad (147)$$

Teniendo en cuenta, por otra parte, que por definición, el operador proyector puede expresarse como

$$\mathcal{P}^\mu = \sum_R (R_{11}^\mu + R_{22}^\mu + R_{33}^\mu) \mathcal{R} \quad (148)$$

podemos escribir, a partir de estas dos últimas igualdades, que

$$\mathcal{P}_{e_1}^\mu = \sum_R \left\{ (R_{11}^\mu + R_{22}^\mu + R_{33}^\mu) (R_{11}^\nu e_1^\nu + R_{21}^\nu e_2^\nu + R_{31}^\nu e_3^\nu) \right\} \quad (149)$$

Los términos de esta última expresión son términos cuyos coeficientes son de la forma  $\sum_R R_{ii}^\mu R_{kl}^\nu$ . Teniendo en cuenta que [64]

$$\sum_R R_{ij}^\mu R_{kl}^\nu = \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{\mu\nu} \frac{g}{n_\mu} \quad (150)$$

donde  $g$  es el número de operaciones del grupo, y  $n_\mu$  es la dimensión de la representación irreducible a la que pertenecen los elementos de matriz,

$12) \mu \neq \nu$ , todos los términos de (149) se anulan

2º)  $\mu = \nu$ , solamente permanece sin anularse un término, aquel cuyo valor es  $(g/n_\mu) e_1^\nu$

Por tanto, tenemos que

$$\mathcal{P}^\mu e_1^\mu = \frac{g}{n_\mu} e_1^\mu \quad (151)$$

De una forma general para todos los vectores de base

$$\mathcal{P}^\mu e_i^\mu = \frac{g}{n_\mu} e_i^\mu \quad (152)$$

Si  $p^\nu$  es un vector particular en el subespacio correspondiente a la especie de simetría  $\nu$ , podemos escribir que

$$p^\nu = \sum_{i=1}^3 a_i^\nu e_i^\nu \quad (153)$$

Aplicando el operador proyector sobre  $p^\nu$ , obtenemos que

$$\mathcal{P}^\mu p^\nu = \sum_{i=1}^3 a_i^\nu \mathcal{P}^\mu e_i^\nu \quad (154)$$

$$\text{i) Si } \mu \neq \nu, \quad \mathcal{P}^\mu p^\nu = 0 \quad (155-a)$$

$$\text{ii) Si } \mu = \nu, \quad \mathcal{P}^\mu p^\nu = \frac{g}{n_\mu} p^\mu \quad (155-b)$$

Esto significa que el operador  $\mathcal{P}^\mu$  actuando sobre un vector  $p^\nu$  se comporta de manera semejante a como lo hace cuando actúa sobre un vector de base  $e_i^\nu$ .

## 2. Utilidad del operador proyector.

Tomemos una representación reducible  $\Gamma$  a la que pertenece la base ortonormal  $e_j^\Gamma$ .  $j$  toma los valores desde 1 hasta el valor correspondiente a la dimensión del espacio de configuraciones.

Todo vector de la base puede desarrollarse según

$$e_j^\Gamma = \sum_{\nu} \sum_{i=1}^3 (a_i^{\nu} e_i^{\nu}) \quad (156)$$

donde el primer sumatorio se extiende a todas las representaciones irreducibles del grupo. Según (157)

$$e_j^\Gamma = \sum_{\nu} P_j^{\nu} \quad (157)$$

siendo  $P_j^{\nu}$  un vector particular para la especie  $\nu$ .

Aplicando el operador proyector a la igualdad anterior, obtenemos que

$$\mathcal{P}^{\mu} e_j^{\Gamma} = \sum (\mathcal{P}_{P_j^{\mu}}^{\mu}) \quad (158)$$

Teniendo en cuenta (155-a) y (115-b) se llega a la conclusión de que el único término que no se anula en el desarrollo anterior es aquel para el cual  $\mu = \nu$ , siendo su valor  $(g/n_{\mu}) P_j^{\mu}$ .

Por tanto, la aplicación del operador proyector sobre  $e_j^{\Gamma}$  genera un vector perteneciente a la especie de simetría  $\mu$ .

Como por otra parte, el operador  $\mathcal{P}^{\mu}$  es a su vez una combinación lineal de operadores  $\mathcal{R}$ , el vector generado resulta ser una combinación lineal, a su vez, de los vectores de base  $e_j^{\Gamma}$  para la represen-

tación reducible  $\Gamma$ .

Expresando el operador de (155-b) en función de los caracteres para cada operación R del grupo, obtenemos que

$$\mathcal{P}^\mu = \frac{g}{n_\mu} \sum_R \chi_\mu(R) R \quad (159)$$

extendiéndose R a todas las operaciones del grupo. g es la dimensión de la representación  $\mu$ .  $\chi_\mu(R)$  es el carácter correspondiente a la operación R. Como sabemos,  $n_\mu$  es la dimensión del grupo

### 3. Aplicación a la acetona.

Haciendo uso de la Tabla I de caracteres (Cap. II), se construye el operador proyección para cada especie de simetría. Estos operadores proyección se aplican sucesivamente sobre cada término del desarrollo de la función de ondas. Esta función, para el caso de la acetona, se construye mediante una interacción de configuraciones empleando las soluciones del rotor libre. La forma de la función es la siguiente: [53]

$$\begin{aligned} \Phi = \sum_I \sum_J (C_{IJ}^{CC} \cos I\theta_1 \cos J\theta_2 + C_{IJ}^{CS} \cos I\theta_1 \sin J\theta_2 + \\ + C_{IJ}^{SC} \sin I\theta_1 \cos J\theta_2 + C_{IJ}^{SS} \sin I\theta_1 \sin J\theta_2) \end{aligned} \quad (160)$$

El operador (159) para el caso concreto de la acetona toma la forma,

$$\mathcal{P}^\mu = \frac{g}{36} \sum_{R=1}^{36} \chi_\mu(R) R \quad (161)$$

Su aplicación sobre cada término de (160) se lleva a cabo dependiendo de



que los números cuánticos rotacionales I y J sean o no múltiplos de 3.

- (i) Cuando I y J son múltiplos de 3, es decir,  $I = 3K$  y  $J = 3L$ , la proyección hecha sobre el primero y cuarto términos del desarrollo (160) con las especies de simetría no degeneradas  $A_1$  o  $A_4$ , se obtienen dos clases de vectores de simetría sin normalizar,

$$A_1 : \begin{cases} \chi_{KL}^{CC} = \cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2 \\ \chi_{KL}^{SS} = \sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2 \end{cases}$$

donde  $L \geq K$  con el fin de evitar repeticiones.

$$A_4 : \begin{cases} \chi_{KL}^{CC} = \cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 - \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2 \\ \chi_{KL}^{SS} = \sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 - \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2 \end{cases}$$

siendo  $L > K$ .

Asimismo, proyectando el segundo y tercer términos de la función (160) para las especies no degeneradas de simetría  $A_2$  y  $A_3$ , se obtienen los siguientes vectores igualmente sin normalizar, es decir,

$$A_2 : \chi_{KL}^{CS} = \cos 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 - \sin 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2$$

$$A_3 : \chi_{KL}^{CS} = \cos 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2$$

- ii) Cuando ni I ni J son múltiplos de 3, es decir,  $I = 3K \pm 1$  y  $J = 3L \pm 1$ , proyectando el primero y segundo términos de (160) respecto a las especies doblemente degeneradas de simetría  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_4$ , se obtienen los dos vectores que se indican para cada simetría

$$E_1: \begin{cases} \chi_{KL}^{CC} = \begin{bmatrix} \cos(3K \pm \delta)\theta_1 \cos(3L + \delta)\theta_2 \pm \sin(3K \pm \delta)\theta_1 \sin(3L + \delta)\theta_2 \\ + \cos(3L + \delta)\theta_1 \cos(3K \pm \delta)\theta_2 \pm \sin(3L + \delta)\theta_1 \sin(3K \pm \delta)\theta_2 \end{bmatrix} \\ \chi_{KL}^{CS} = \begin{bmatrix} \cos(3K \pm \delta)\theta_1 \sin(3L + \delta)\theta_2 \mp \sin(3K \pm \delta)\theta_1 \cos(3L + \delta)\theta_2 \\ - \sin(3L + \delta)\theta_1 \cos(3K \pm \delta)\theta_2 \pm \cos(3L + \delta)\theta_1 \sin(3K \pm \delta)\theta_2 \end{bmatrix} \end{cases}$$

$$E_2: \begin{cases} \chi_{KL}^{CC} = \begin{bmatrix} \cos(3K \pm \delta)\theta_1 \cos(3L + \delta)\theta_2 \pm \sin(3K \pm \delta)\theta_1 \sin(3L + \delta)\theta_2 \\ - \cos(3L + \delta)\theta_1 \cos(3K \pm \delta)\theta_2 \mp \sin(3L + \delta)\theta_1 \sin(3K \pm \delta)\theta_2 \end{bmatrix} \\ \chi_{KL}^{CS} = \begin{bmatrix} \cos(3K \pm \delta)\theta_1 \sin(3L + \delta)\theta_2 \mp \sin(3K \pm \delta)\theta_1 \cos(3L + \delta)\theta_2 \\ + \sin(3L + \delta)\theta_1 \cos(3K \pm \delta)\theta_2 \mp \cos(3L + \delta)\theta_1 \sin(3K \pm \delta)\theta_2 \end{bmatrix} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 E_3: \left\{ \begin{aligned}
 \chi_{KL}^{CC} &= \left[ \cos(3K \pm \delta)_1 \cos(3L + \delta)_2 \mp \sin(3K \pm \delta)_1 \sin(3L + \delta)_2 \right. \\
 &\quad \left. + \cos(3L + \delta)_1 \cos(3K \pm \delta)_2 \mp \sin(3L + \delta)_1 \sin(3K \pm \delta)_2 \right] \\
 \chi_{KL}^{CS} &= \left[ \cos(3K \pm \delta)_1 \sin(3L + \delta)_2 \pm \sin(3K \pm \delta)_1 \cos(3L + \delta)_2 \right. \\
 &\quad \left. + \sin(3L + \delta)_1 \cos(3K \pm \delta)_2 \pm \cos(3L + \delta)_1 \sin(3K \pm \delta)_2 \right]
 \end{aligned} \right. \\
 E_4: \left\{ \begin{aligned}
 \chi_{KL}^{CC} &= \left[ \cos(3K \pm \delta)_1 \cos(3L + \delta)_2 \mp \sin(3K \pm \delta)_1 \sin(3L + \delta)_2 \right. \\
 &\quad \left. - \cos(3L + \delta)_1 \cos(3K \pm \delta)_2 \pm \sin(3L + \delta)_1 \sin(3K \pm \delta)_2 \right] \\
 \chi_{KL}^{CS} &= \left[ \cos(3K \pm \delta)_1 \sin(3L + \delta)_2 \pm \sin(3K \pm \delta)_1 \cos(3L + \delta)_2 \right. \\
 &\quad \left. - \sin(3L + \delta)_1 \cos(3K \pm \delta)_2 \mp \cos(3L + \delta)_1 \sin(3K \pm \delta)_2 \right]
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

En todos los casos  $\delta = \pm 1$ , y  $(3K \pm \delta)$ , así como  $(3L + \delta)$ , son siempre enteros positivos,  $L \geq K$  para  $E_1$  y  $E_3$ , y  $L > K$  para  $E_2$  y  $E_4$ .

- iii) Cuando I o J son múltiplos de 3, la proyección de cada uno de los cuatro términos de la ecuación (160) respecto a la especie de simetría G, cuatro veces degenerada, se encuentran también dos clases de vectores para cada componente.

Primera componente

$$\chi_{KL}^{CC} = \cos 3K\theta_1 \cos(3L+\delta)\theta_2$$

$$\chi_{KL}^{SS} = \sin 3K\theta_1 \sin(3L+\delta)\theta_2$$

Segunda componente:

$$\chi_{KL}^{CS} = \cos 3K\theta_1 \sin(3L+\delta)\theta_2$$

$$\chi_{KL}^{SC} = \sin 3K\theta_1 \cos(3L+\delta)\theta_2$$

Tercera componente:

$$\chi_{KL}^{CC} = \cos(3K+\delta)\theta_1 \cos 3L\theta_2$$

$$\chi_{KL}^{SS} = \sin(3K+\delta)\theta_1 \sin 3L\theta_2$$

Cuarta componente:

$$\chi_{KL}^{CS} = \cos(3K+\delta)\theta_1 \sin 3L\theta_2$$

$$\chi_{KL}^{SC} = \sin(3K+\delta)\theta_1 \cos 3L\theta_2$$

Nuevamente aquí  $\delta = \pm 1$  y  $(3K + \delta)$  y  $(3L + \delta)$  son siempre enteros positivos. K y L pueden, por otra parte, tomar todos los valores posibles.

Se observa que los vectores E doblemente degenerados

son funciones propias del operador de energía cinética de la expresión (140), mientras que los restantes vectores A y G no lo son, excepto para el caso concreto de  $A_2$  y  $A_3$  cuando  $K = L$ .

También es importante señalar que los vectores  $E_3$ , cuando  $I = J$ , describen un movimiento propio de dos rotores que en sentido clásico tuviesen una simetría de orden tres, y que girasen de forma en granada. En este movimiento, todas las conformaciones de rotación son igualmente probables. En efecto, cuando los dos rotores giran en direcciones opuestas con un factor de fase de  $60^\circ$ , podemos escribir que  $\theta_1 = -\theta_2 + 60^\circ$ , y los vectores de  $E_3$  se transforman de manera que

$$\begin{aligned} \chi_{KK}^{CC} &= \cos \left[ (3K + \delta) (\theta_1 + \theta_2) \right] = \pm 1/2 \\ \chi_{KK}^{CS} &= \sin \left[ (3K + \delta) (\theta_1 + \theta_2) \right] = \pm \left( \frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (162)$$

El resultado es que la probabilidad de encontrar los rotores en cualquier configuración es  $|\chi_{KK}^{CC}|^2$ ; es decir, un valor constante que no depende de los ángulos de rotación.

#### 4. Simplificación de la matriz del hamiltoniano.

Los coeficientes del desarrollo (160) se obtienen variacionalmente. Y, como sabemos, las propiedades de simetría del operador hamiltoniano nos proporcionan la ventaja de poder utilizarlas para seleccionar un conjunto de funciones de simetría o vectores de simetría que permiten factorizar en cajas la matriz del hamiltoniano. Los vectores de simetría para la acetona, obtenidos en el apartado anterior, nos han proporcionado para esta molécula una matriz hamiltoniana con 16 cajas. Es evidente que esta transformación reduce el cálculo necesario para diagonalizar la matriz del hamiltoniano al ser las matrices obtenidas en las cajas de

órdenes sensiblemente menores.

Las 16 cajas obtenidas para la acetona se han construido utilizando una función CI mediante  $31 \times 31$  productos de funciones trigonométricas. El orden de la matriz hamiltoniana es por tanto 961. A partir de las expresiones correspondientes a los vectores de base de simetría, se demuestra, por sencillas consideraciones matemáticas, qué valor deben tener los órdenes de las 16 submatrices resultantes. El orden de las cajas correspondientes a las representaciones  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$  son, respectivamente, 36, 30, 30 y 25. El orden de las ocho cajas correspondientes a las representaciones  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_4$  son 55, 45, 55 y 45 respectivamente. Y, por último, el orden de las cuatro cajas pertenecientes a la representación G es 110.

En la figura 1 se representa la matriz en cajas obtenida.

#### D. SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHROEDINGER.

Se han determinado las constantes de rotación, B y B', utilizando (141) y (142). Los valores obtenidos han sido

$$B = 15.293 \text{ cal/mol y } B' = 0.167 \text{ cal/mol}$$

La función potencial empleada ha sido la de E. 1 (cap. III), obtenida mediante el cálculo CNDO/2.

Se ha programado el problema de IC para cada especie de simetría, y se han realizado cálculos para conjuntos de base de diferente dimensión. Han sido suficientes en nuestro caso 625 configuraciones.

En la tabla III se dan los 12 valores más bajos que se han obtenido para la energía de rotación interna de la acetona. Se indica, con

Fig. 1. Matriz en cajas para la molécula de acetona.

cada valor, el tipo de simetría que le corresponde.

Los niveles de energía se encuentran agrupados formando series que contienen cada una cuatro valores. Por otra parte, si se tiene en cuenta la degeneración de los estados E y G, se puede apreciar que en cada uno de estos grupos existe una casi degeneración de orden nueve. Este resultado era de esperar en el contexto de una teoría que estudia la naturaleza de un potencial ternario en dos dimensiones.

Teniendo en cuenta los valores para la función potencial en el punto de silla (416.7 cal/mol) y en el punto más alto (1306.3 cal/mol), se observa que los cuatro niveles más bajos, obtenidos, según la Tabla III, se encuentran localizados profundamente en el pozo de potencial. Corresponden, por tanto, a estados vibracionales bidimensionales. Los cuatro niveles siguientes se encuentran en la región del punto de silla, mientras que el conjunto formado por los cuatro últimos valores se halla situado claramente sobre esta región, si bien muy por debajo del valor máximo. Estos niveles corresponden a estados vibrorrotacionales en los cuales los dos grupos metilo se encuentran rotando conjuntamente, y vibrando simultáneamente uno con respecto al otro.

En la figura 2 se representan 68 niveles vibracionales y vibrorrotacionales que se encuentran situados por debajo del máximo del potencial. Corresponden a 17 estados G, 17 estados  $E_1$  o  $E_2$ , 17 estados  $E_2$  o  $E_4$  y 17 estados  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  o  $A_4$ . Los niveles de energía que se encuentran situados sobre el máximo del potencial se asocian a los estados correspondientes a la rotación interna libre, en la que los dos metilos se encuentran rotando independientemente.

La influencia del acoplamiento entre los dos rotores, representada por el valor de  $B'$ , es prácticamente despreciable. Su peso, sobre los niveles más bajos de energía, está en la relación 1/1000; respecto a los niveles de libre rotación, la relación es de 1/100.



TABLA III

Simetría	Energía (cal/mol)	I	J
A <sub>1</sub>	232.136	0	0
G	232.982	±1, 0	0, ±1
E <sub>3</sub>	233.834	±1	±1
E <sub>1</sub>	233.834	±1	±1
E <sub>2</sub>	413.347	±1	±2
E <sub>3</sub>	413.479	±2	±2
G	418.512	±2, 0	0, ±2
A <sub>3</sub>	424.729	-3	0
E <sub>4</sub>	472.136	±1	±2
E <sub>1</sub>	472.483	±2	±2
G	483.919	±3, ±1	±1, ±3
A <sub>2</sub>	495.172	-3	0

Niveles de energía de rotación interna para la molécula de acetona. En esta tabla se enumeran los 12 niveles más bajos.

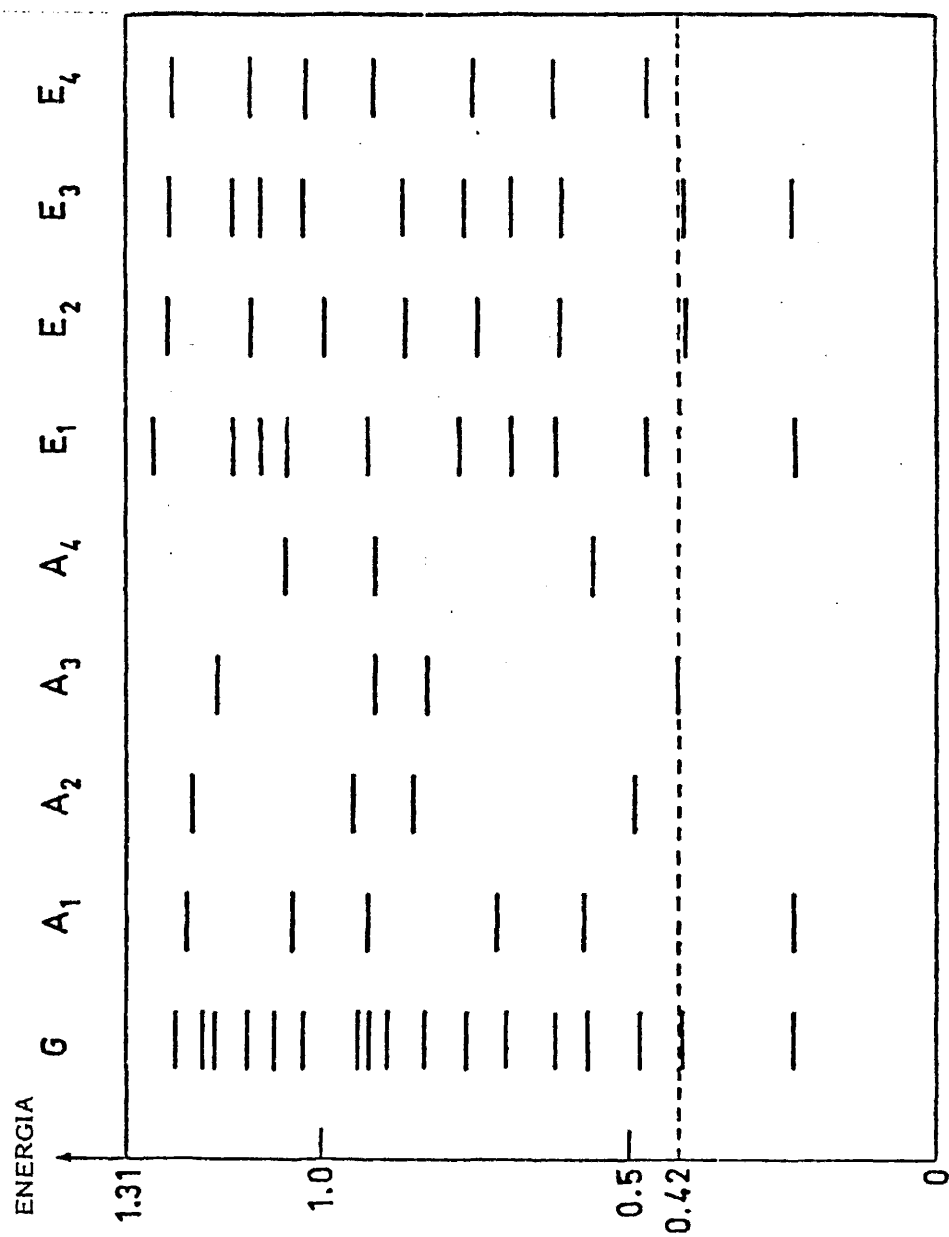


Fig. 2. Niveles de rotación interna de la molécula de acetona mediante el potencial CNDO/2.

Si consideramos, por otra parte, las funciones propias, se observa que los diferentes vectores de base para una simetría dada se mezclan ampliamente entre sí. Por ejemplo, las dos variables de rotación no son separables en ninguna de las soluciones en que  $I$  y  $J < 10$ .

Los números cuánticos angulares,  $I$  y  $J$ , de la Tabla III corresponden a las configuraciones más importantes existentes en la solución considerada. El valor más bajo, donde  $I = J = 0$ , corresponde a un estado de simetría vibracional  $A_1$ , en el cual los dos rotores se encuentran quietos, si bien se observa la existencia de una energía residual considerable. Las siguientes soluciones más bajas, para  $I = 0$  y  $J = \pm 1$ , o bien  $I = \pm 1$ ,  $J = 0$ , corresponden a un estado asimétrico cuatro veces degenerado,  $G$ , en el que uno de los rotores se supone inmóvil, mientras que el otro se mueve en la dirección de las agujas del reloj o en contra de dicha dirección. Aquí, nuevamente, se observa la existencia de una energía residual.

Las restantes soluciones del primer cuarteto corresponden a los estados doblemente degenerados  $E_1$  y  $E_3$ , en que los dos rotores se encuentran en movimiento con el mismo momento angular. La especie de simetría  $E_3$  presenta en particular al movimiento engranado ya estudiado. Cabría esperar pues una diferencia de energía entre estos dos estados  $E_1$  y  $E_3$ .

No se observa diferencia en los estados más bajos debido a la naturaleza vibracional de dichos estados. Por otra parte, se encuentra una cierta diferencia entre los estados vibro-rotacionales más bajos  $E_1$  y  $E_3$ , para  $I = J = \pm 2$ . De aquí se deduce la existencia de un efecto de engranaje en el estado  $E_3$ . Este efecto no parece ser importante y desaparece en los estados más altos, para  $I = J > 4$ .

#### E. MEDIDA DE MAGNITUDES QUIMICO-FISICAS.

Una vez conocidos los valores de la energía, hemos realizado la determinación de las poblaciones para los estados de rotación interna en función de la temperatura, utilizando la distribución de Boltzmann según la cual

$$C_i = \frac{\exp(-\epsilon_i/KT)}{\sum_j \exp(-\epsilon_j/KT)} \quad (163)$$

donde  $\epsilon_j$  son las soluciones de la ecuación de Schrödinger, K es la constante de Boltzmann y el subíndice i representa un estado definido de rotación.

Hemos calculado igualmente la función de partición así como las contribuciones de la rotación interna a la energía interna, a la entropía y a la energía libre de la acetona.

En estos cálculos se han utilizado 2500 configuraciones para alcanzar la convergencia, completándose así, con las soluciones del rotor libre, las 625 soluciones utilizadas en un principio.

Conocida la proporción de moléculas en un estado determinado de rotación i se deduce que la energía interna de rotación viene dada por la expresión

$$E_{Ri} = \frac{\sum_i \epsilon_i \exp(-\epsilon_i/KT)}{\sum_i \exp(-\epsilon_i/KT)} \quad (164)$$

El valor de esta igualdad junto con el concepto de calor específico a volumen constante, nos permite escribir que la entropía de rotación interna tiene la siguiente expresión:

$$S = \frac{E_{Ri}}{T} + K L z \quad (165)$$

El valor de la función de partición  $z$  viene determinado por

$$z = \frac{\sum_i \exp(-\epsilon_i/KT)}{\sigma} \quad (166)$$

donde  $\sigma$  es el número de simetría. Este número representa a su vez el número de configuraciones superponibles que, en el caso particular de la acetona, coincide con la dimensión del subgrupo propio del grupo de Altmann. Su valor numérico es 18.

Por último, hemos determinado la energía libre según la conocida expresión

$$G = E - T S \quad (167)$$

En la figura 3 se muestra la representación frente a la temperatura de las contribuciones de la rotación interna a la energía interna, la entropía y la energía libre. Se observa que los pequeños valores de la barrera dan lugar a una elevada entropía y a una energía libre negativa. Desgraciadamente no se conocen datos experimentales para estos parámetros macroscópicos, si bien el valor de la energía libre es consistente con las propiedades de la acetona observadas en espectroscopía.

En la Tabla IV hemos consignado los valores obtenidos para la energía interna, la función de partición, la entropía y la energía libre.

Por otra parte, y debido a los valores relativamente bajos de la barrera de potencial para la acetona, se observa también un apreciable número de niveles ocupados. Para conocer mejor la dinámica interna de esta molécula se han calculado los porcentajes de población de los estados vibrationales, vibrorotacionales y de rotación interna en función de la temperatura.

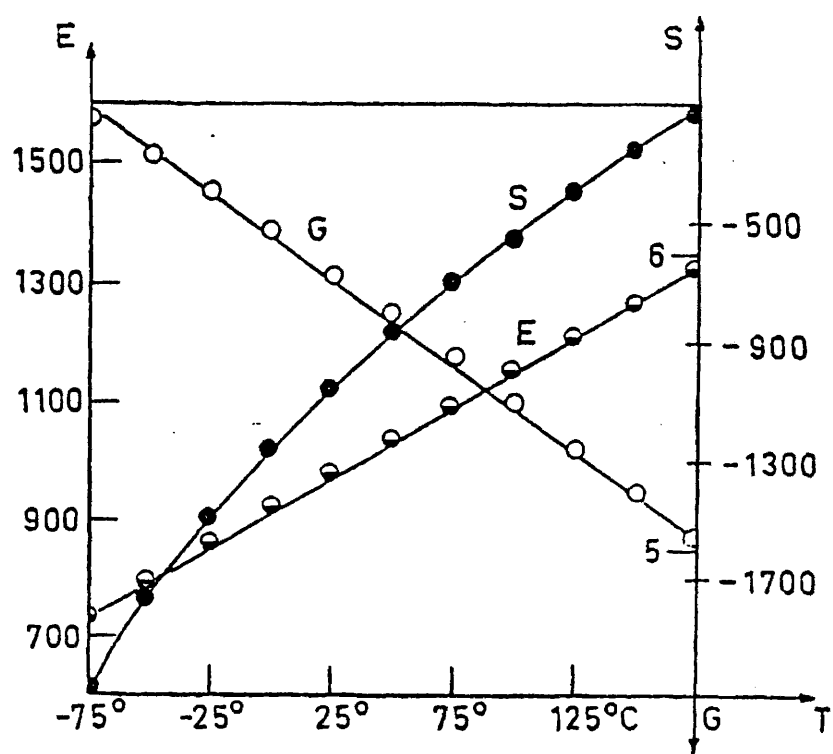


Fig. 3. Representación frente a la temperatura de las contribuciones de la rotación interna a la energía interna, la entropía y la energía libre.

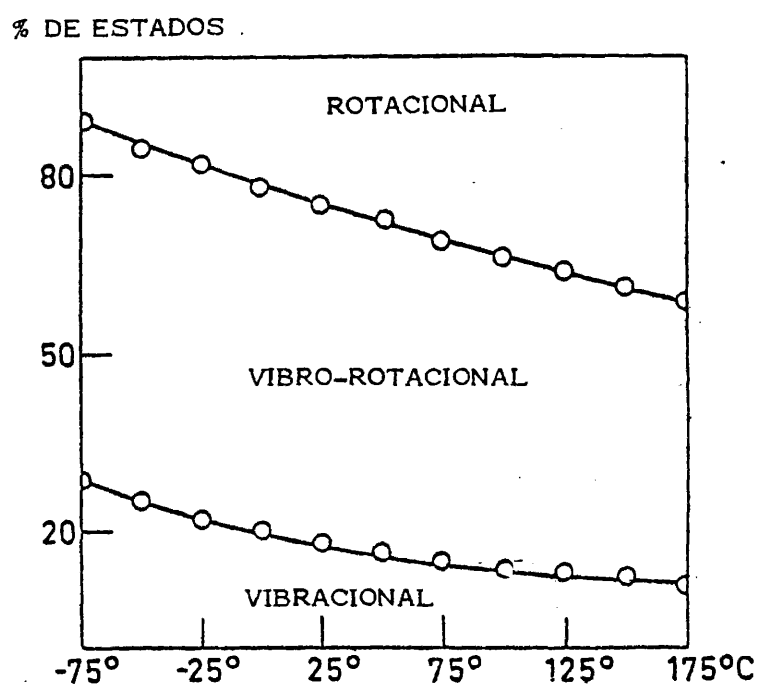


Fig. 4. Porcentajes de los estados vibracionales, vibrorotacionales y de rotación interna en función de la temperatura para la molécula de acetona.

TABLA IV

Energía Interna	977.78 cal/mol
Función de partición	50.993
Entropía	5.87 cal/mol. grado.
Energía Libre	-709.38 cal/mol

Magnitudes Termodinámicas calculadas a 0°C correspondientes a la doble rotación impedida de la molécula de acetona.



ra. Los resultados obtenidos están representados en la figura 4. De estos se deduce que la mayoría de las moléculas de la acetona se encuentran en un estado vibro-rotacional a temperatura ordinaria; es decir, un 59% a 0°C. Puede deducirse de esto que el acoplamiento entre los dos rotores de la acetona es importante.

Una vez conocidas las poblaciones, así como los niveles de energía y las funciones de simetría para la rotación interna de la molécula, puede calcularse el espectro correspondiente. Con la variación del momento dipolar, obtenida a partir de los datos citados, se puede calcular tanto la posición como las intensidades de las bandas en el espectro. Las tres componentes del momento dipolar se clasifican según las representaciones  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_4$  del grupo isométrico  $G_{36}$  de la acetona [76].

Utilizando la tabla de caracteres del capítulo II, así como la función CNDO/2, se han deducido las transiciones que se consignan en la figura 5.

En la bibliografía [61] se encuentra una banda débil a  $109\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se asigna a la transición fundamental de torsión  $a_1 \rightarrow b_1$ , donde  $b_1$  es el modo de torsión antisimétrica con respecto al plano  $\sigma$  perpendicular al plano de la molécula.

En el formalismo de las moléculas no rígidas el modo de torsión  $b_1$  se identifica con  $A_4$  [75]. De esta forma la asignación de la transición anterior se expresa como  $A_1 \rightarrow A_4$ . El valor obtenido en nuestro laboratorio [58] ha sido de  $115\text{ cm}^{-1}$ . Este valor está en razonable concordancia con el dato experimental.

TABLA V

$\mu_z$	$\mu_x$	$\mu_y$
$A_1 \longleftrightarrow A_1$ $A_2 \longleftrightarrow A_2$ $A_3 \longleftrightarrow A_3$ $A_4 \longleftrightarrow A_4$	$A_2 \longleftrightarrow A_3$ $A_1 \longleftrightarrow A_4$	$A_1 \longleftrightarrow A_2$ $A_3 \longleftrightarrow A_4$
$E_1 \longleftrightarrow E_1$ $E_2 \longleftrightarrow E_2$ $E_3 \longleftrightarrow E_3$ $E_4 \longleftrightarrow E_4$	$E_3 \longleftrightarrow E_4$	$E_1 \longleftrightarrow E_1$ $E_1 \longleftrightarrow E_2$ $E_2 \longleftrightarrow E_2$ $E_3 \longleftrightarrow E_4$
$G \longleftrightarrow G$	$G \longleftrightarrow G$	$G \longleftrightarrow G$

Transiciones polarizadas permitidas en IR para la molécula de acetona.  $\mu_z$  es la variación del momento dipolar a lo largo del eje  $C_2$ ;  $\mu_x$ , la variación en el plano de la molécula y  $\mu_y$ , la variación perpendicular al mismo plano.

134

## CAPITULO V

## CAPITULO V

### RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1). - Con el fin de simplificar la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger correspondiente a la doble rotación simultánea en la acetona, hemos pasado revista a la teoría de grupos para moléculas no-rígidas, desde los dos puntos de vista más conocidos: los "Grupos de Simetría Molecular" de Longuet-Higgins, y los "Supergrupos de Schrödinger" propuestos por Altmann.
- 2). - Hemos encontrado que, en los casos habituales de rotación interna, ambas teorías son equivalentes. Si bien la segunda parece más útil al químico por su carácter intuitivo, permitiendo una fácil interpretación física.
- 3). - A la hora de construir los grupos, en cambio, hemos encontrado que la teoría de Longuet-Higgins por su carácter matemático más abstracto es más manejable. Lo que explica su casi exclusiva utilización, dado que la Teoría de Altmann presenta dificultades para definir las operaciones.
- 4). - Se dan directrices generales para la deducción de los Supergrupos de Schrödinger, subrayando el hecho de que el grupo de los Pequeños Movimientos puede servir de base para construir el grupo de Altmann, y a partir de allí, el Supergrupo de Schrödinger.

- 5). - Se comprueba que la Teoría de Grupos para moléculas no-rígidas permite deducir formas funcionales simplificadas para la función de energía potencial, así como numerosos parámetros moleculares de sistemas no-rígidos.
- 6). - Dadas las características de la forma funcional para la energía potencial de la acetona, se propone una expansión mínima de 7 términos: 6 funciones cosenos que describen el comportamiento global de ambos rotores y 1 función seno que describe el efecto de engranaje.
- 7). - A partir de la tabla de caracteres del Supergrupo de Schrödinger,  $G_{36}$ , se deducen, sobre la base de las funciones trigonométricas, el conjunto de vectores de simetría que se transforman según las representaciones irreducibles de dicho grupo.
- 8). - Se verifica que dicho conjunto de vectores factorizan la matriz hamiltoniana, correspondiente a la doble rotación interna, en 16 cajas más fácilmente diagonalizables.
- 9). - Se determina la función potencial correspondiente a la doble rotación interna en la acetona, con ayuda del método semi-empírico CNDO/2, calculando la energía electrónica de 25 configuraciones nucleares, y ajustando seguidamente los resultados a una forma funcional de 21 términos.
- 10). - A continuación, se determina de la misma forma la función potencial de la acetona con ayuda del método "ab initio" Gaussian 70, utilizando la base mínima STO-3G.
- 11). - Finalmente, se repiten todos los cálculos con el mismo programa Gaussian 70, utilizando la base extendida 4-31G.

- 12). - Para poder comparar los resultados con los datos experimentales (barreras de rotación), se calculan los valores para la barrera espectroscópica media, encontrando que el método CNDO/2 proporciona un valor por defecto, y los métodos ab initio valores por exceso, si bien el valor encontrado mejora al alargar la base. Se concluye que la función obtenida por el método CNDO/2 es la más razonable.
- 13). - Desarrollando las soluciones sobre la base de los vectores de simetría del grupo  $G_{36}$ , y empleando las funciones potenciales calculadas para la acetona en distintas aproximaciones, se ha resuelto por vez primera y de forma rigurosa la ecuación de Schrödinger correspondiente a la doble rotación interna de un sistema molecular.
- 14). - Además, se ha introducido en dicha resolución el acoplamiento cinético entre los rotores, encontrando que dicho efecto era despreciable en el caso de la acetona.
- 15). - Se ha encontrado que las diferentes soluciones de la ecuación de Schrödinger para la acetona, se agrupan en "cuartetos". Teniendo en cuenta la degeneración de cada una de dichas soluciones (de simetría A, E, E y G) se concluye que estos cuartetos dan lugar a una cuasidegeneración de orden nueve.
- 16). - Utilizando la función potencial CNDO/2 se ha encontrado que los 4 niveles más bajos están profundamente metidos en el pozo de potencial, pudiendo asociarse a estados de vibración pura. Los 64 niveles siguientes están situados entre los puntos de silla y los máximos de la superficie de energía potencial, pudiendo asociarse a estados vibro-rotacionales, en los cuales los rotores están girando de forma acoplada y vibrando el uno respecto al otro. Por último los niveles más altos pueden asociarse a estados de rotación interna pura.

- 17). - Finalmente a partir de estos resultados se calcula la contribución de la rotación interna en el valor de alguna magnitud termodinámica como la energía interna, entropía, y energía libre.

137

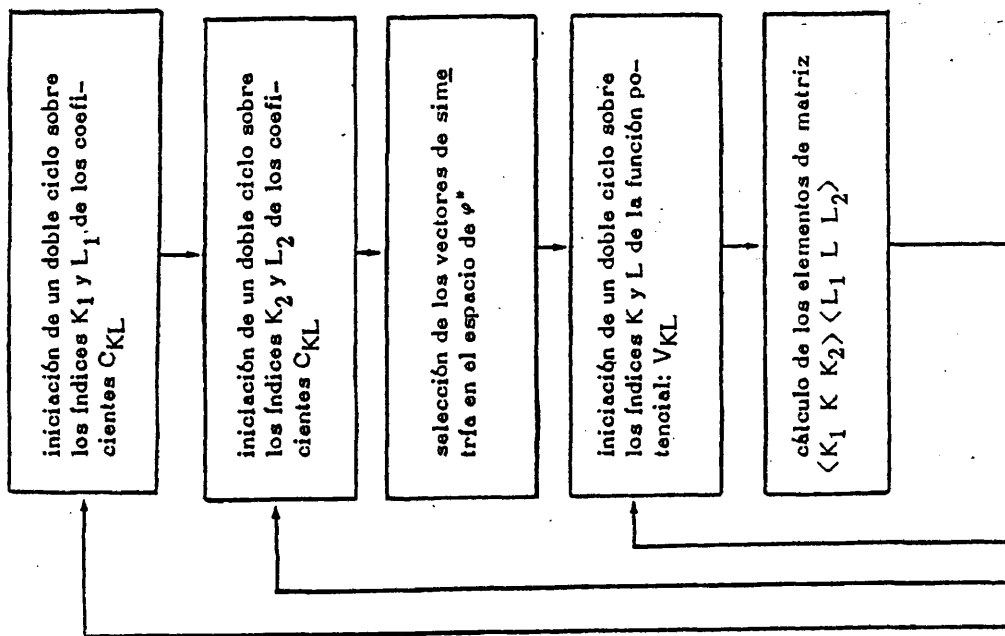
APENDICE



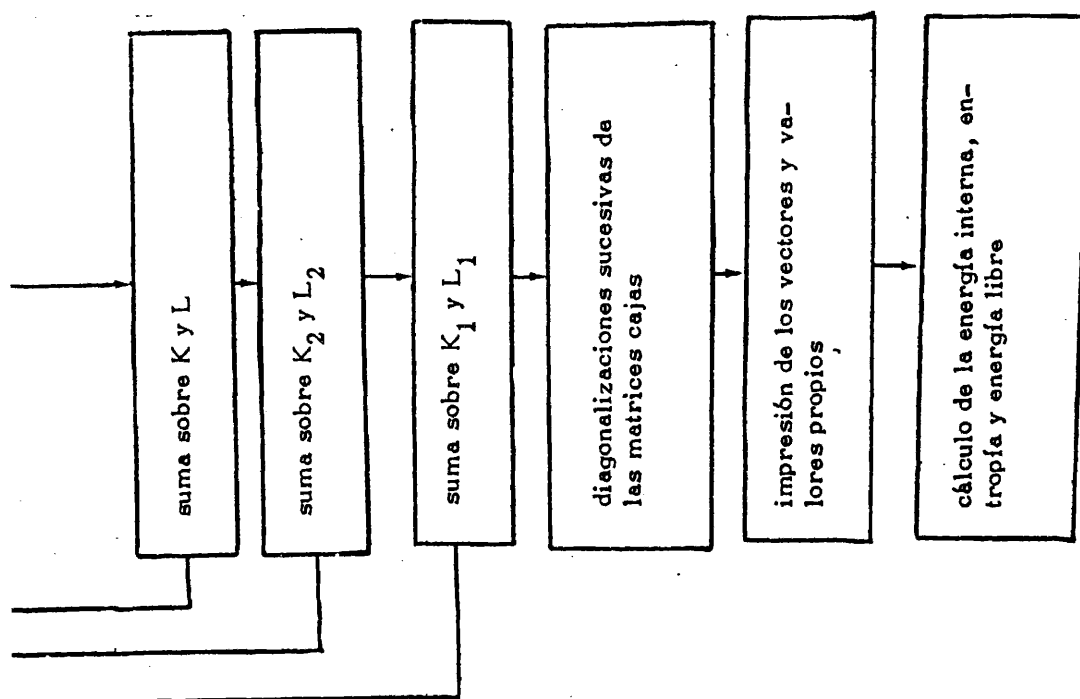
APENDICE

Incluimos aquí el diagrama de flujo del programa realizado para esta Tesis que nos ha permitido el cálculo riguroso de la ecuación de Schrödinger.

DIAGRAMA DE FLUJO



140/101



142

## BIBLIOGRAFIA

### BIBLIOGRAFIA

- [1] F. L. Pilar "E. Q. Chemistry". McGraw-Hill. Book Company, (1968) p. 414.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer; Ann. Physik, 84, 457 (1927).
- [3] A. M. Bruceña. Tesis Doctoral. Instituto de Estructura de la Materia. Lab. Química Cuántica. C. S. I. C. (1978). Madrid.
- [4] D. M. Bishop. "Group Theory and Chemistry". Clarendon Press. Oxford 1973. pág. 198.
- [5] "Q. T. of Atomic Structure." Vol. I, J. C. Slater. McGraw-Hill. Book Company (1960) p. 289.
- [6] J. A. Pople and D. L. Beveridge. "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Company. New York (1970) p. 33-38.
- [7] L. Elsgoltz. "Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional" p. 400. Mir. Moscú (1969).
- [8] Y. G. Smeyers. "Ampliación de Química Cuántica". Apuntes del Laboratorio de Química Cuántica del Instituto de Estructura de la Materia. Cap. VII. C. S. I. C.
- [9] C. C. J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- [10] Ira N. Levine. "Química Cuántica". Ed. Ac. (1977).
- [11] J. N. Murrell, A. J. Harget. "Semiempirical self-consistent-field molecular orbital theory of Molecules" Wiley-Interscience. (1972).
- [12] F. Peradejordi. Tesis Doctoral. Universidad de Paris. (1964).
- [13] Mulliken, R. S; J. Chem. Phys., 23, 1833, 1841 (1955); 36, 3428 (1962).
- [14] C. M. Reeves and R. Fletcher. J. Chem. Phys., 42, 4073 (1965).
- [15] K. Oohata, H. Taketa, S. Huzinaga. J. Phys. Soc. (Japan), 21, 2306 (1966).

- [16] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople. Symp. Faraday Soc. , 2, 15 (1968).
- [17] T. H. Dunning (Jr) and P. J. Hay. "Modern Theoretical Chemistry 3". Ed: H. F. Schaefer III. Plenum Press. N-Y. (1977).
- [18] R. Ahlrichs, F. Driessler, H. Lischka, V. Staemmler, W. Kutznigg. J. Chem. Phys. , 62, 1235 (1975).
- [19] J. A. Pople. "Modern Theoretical Chemistry 4". Ed. H. F. Schaefer III. Plenum Press. N-Y. (1977).
- [20] F. B. Duijneveldt. IBM Technical Research Report No. RJ-945 (1971).
- [21] H. F. Schaefer III: "The Electronic Structure of Atoms and Molecules". pag. 77. Addison Wesley (1972).
- [22] P. C. Hariharan, J. A. Pople. Theoret. Chim. Acta, 28, 213 (1973).
- [23] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople. J. Chem. Phys. , 52, 2769 (1970).
- [24] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople. J. Chem. Phys. , 51, 2657 (1969).
- [25] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople. J. Chem. Phys. , 54, 7241 (1971).
- [26] W. J. Hehre, W. A. Lathan. J. Chem. Phys. , 56, 5525 (1972).
- [27] Howard, J. B; J. Chem. Phys. , 5, 442 (1937).
- [28] Wilson, E. B; J. Chem. Phys. , 6, 740 (1938).
- [29] Wilson, E. B. , Lin, C. C. , Lide, D. R. ; J. Chem. Phys. , 23, 136 (1955).
- [30] S. L. Altmann. Proc. R. Soc. London, Ser. A 298, 184 (1967).
- [31] A. Bauder, R. Meyer, Hs. H. Günthard. Mol. Phys. , 28, 1305 (1974); 31, 647 (1976).

- [32] H. Frei, A. Bauder, Hs. H. Günthard, "Large Amplitude Motion in Molecules", Vol. I, Topics in Current Chemistry, nº 81, (Springer) Berlin, 1979.
- [33] R. S. Berry. J. Chem. Phys. , 32, 933 (1960).
- [34] D. M. Dennison, K. T. Hecht. "Quantum Theory". Vol. II. chap. 4. D. R. Bates Ed.
- [35-a] S. L. Altmann. "Induced representations in Crystals and Molecules". Ac. Press (1977). p. 23-54.
- [35-b] Idem. Cap-19.
- [35-c] Idem. Cap-20.
- [36] J. T. Hougen. J. Chem. Phys. , 37, 1433 (1962); 39, 358 (1963).
- [37] J. Maruani, A. H. Laguna, Y. G. Smeyers. J. Chem. Phys. , 63, 4515 (1975).
- [38] Y. G. Smeyers. F. C. T. L. Vol. VI. pp - 139.
- [39] Y. G. Smeyers. M. N. Bellido. XIIè Congrés dels Químics Teòrics D'Expressió Llatina. Barcelona. Sep. (1981).
- [40] H. G. Longuet-Higgins. Mol. Phys. , 6, 445 (1963).
- [41] D. Fastenakel. Tesis Doctoral. Universidad Libre de Bruselas (1979).
- [42] A. H. Laguna. Tesis Doctoral. Inst. de Estructura de la Materia. Laboratorio de Química Cuántica. C. S. I. C. (1974) p. 47. Madrid.
- [43] W. H. Fink, L. C. Allen. J. Chem. Phys. , 46, 2261 (1967).
- [44] L. C. Allen. Chem. Phys. Letters, 2, 597 (1968).
- [45] A. Liberles, B. O'Leary, J. E. Eilers, D. R. Whitman. J. Am. Chem. Soc. , 94, 6894 (1972).
- [46] J. F. Labarre, C. Leibovici. J. Chim. Phys. , 11, 1618 (1971).

- [47] C. Robinet, C. Leibovici, J. F. Labarre. Chem. Phys. Letters, 15, 90 (1972).
- [48] J. F. Labarre, C. Leibovici. Chem. Phys. Letters, 14, 449 (1972).
- [49] C. Robinet, C. Leibovici, J. F. Labarre. Theoret. Chim. Acta (Berl). , 26, 257 (1972).
- [50] F. Crasnier , J. F. Labarre, C. Leibovici. J. Mol. Structure, 14, 405 (1972).
- [51] M. Pelissier, C. Leibovici, J. F. Labarre. Tetrahedron, 28, 4825 (1972).
- [52] K. B. Wiberg. Tetrahedron, 24, 1083 (1968).
- [53] Y. G. Smeyers and M. N. Bellido. Int. J. Quantum Chem. , 19, 553 (1981).
- [54] Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna. J. Phys. Chem. , 75, 83 (1978).
- [55] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Ibid, 54, 724 (1971).
- [56] Y. G. Smeyers, M. N. Bellido. Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid. Tomo LXXV, cuaderno 1º, 280, (1981).
- [57] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer. J. Chem. Phys. , 17, 1064 (1949).
- [58] Y. G. Smeyers, A. Hernández Laguna. F. C. T. L. , Vol. VII, pp. 145-161, (1979).
- [59] W. H. Fink, P. C. Pau, L. C. Allen. J. Chem. Phys. , 47, 845 (1967).
- [60] J. D. Swalen, C. C. Costain. J. Chem. Phys. , 31, 1562 (1959).
- [61] W. G. Fateley, F. A. Miller. Spectrochim. Acta, 18, 997 (1962).
- [62] J. D. Lewis, T. B. Malloy Jr. , T. H. Chao y J. Laane. J. Mol. Struct. , 12, 427 (1972).



- [63] Y. G. Smeyers, A. Hernández Laguna. An. Quím. , 76, 67 (1980).
- [64] L. A. Woodward. "Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy". Oxford. At the Clarendon Press (1972).
- [65] E. Saegebarth, E. B. Wilson. J. Chem. Phys. , 46, 3088 (1967).
- [66] "Internal Rotation and Inversion". D. G. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen. Academic Press (1978), pág. 96.
- [67] E. B. Wilson. Chem. Rev. , 27, 17 (1940).
- [68] B. L. Crawford. J. Chem. Phys. , 8, 273 (1940).
- [69] H. H. Nielsen. Phys. Rev. , 40, 445 (1932); J. S. Kohler, D. M. Dennison. Phys. Rev. , 57, 1006 (1940).
- [70] "Tables Relating to Mathieu Functions". Columbia University Press. N. Y. (1951).
- [71] D. R. Herschbach. J. Chem. Phys. , 27, 975 (1957).
- [72] D. R. Herschbach: "Tables for the Internal Rotation Problems", Department of Chemistry. Harvard University Cambridge, Mass (1957).
- [73] Y. G. Smeyers. An. Real Soc. Fis. Chím. , 59, 85 (1963).
- [74] H. H. Nielsen. Phys. Rev. , 40, 445 (1932).
- [75] J. K. G. Watson. Can. J. Phys. , 43, 1996 (1965).
- [76] T. K. Ha, P. Groner, A. Bauder. Hs. H. Günthard. Chem. Phys. , 33, 27 (1978).

